

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - UFPR  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. QUÍMICA- PPGEQ  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CINTIA LEITE GONÇALVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA MARANHENSE DOPADA COM  
ESTANHO E NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO EM REÇÕES  
DE ESTERIFICAÇÃO ETILICA

CURITIBA  
2015

CINTIA LEITE GONÇALVES

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ARGILA MARANHENSE DOPADA COM  
ESTANHO E NIÓBIO COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO EM REAÇÕES  
DE ESTERIFICAÇÃO ETILICA

Dissertação apresentada em cumprimento  
às exigências para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia Química, área de  
concentração em Desenvolvimento de  
Processos.

Orientadores: Prof. Dr. Marcos Lúcio  
Corazza.  
Prof. Dr. Marcelo Moizinho  
Oliveira

CURITIBA  
2015

Gonçalves, Cintia Leite

Síntese e caracterização de argila maranhense dopada com estanho e nióbio como catalisador heterogêneo em reações de esterificação / Cintia Leite Gonçalves. – Curitiba, 2015.

104 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Engenharia Química.

Orientadores: Marcos Lúcio Corazza, Marcelo Moizinho Oliveira

Bibliografia: p. 87-96

1. Argila. 2. Catalisadores. 3. Biodiesel. I. Corazza, Marcos Lúcio. II. Oliveira, Marcelo Moizinho. III. Título.

CDD 665.35

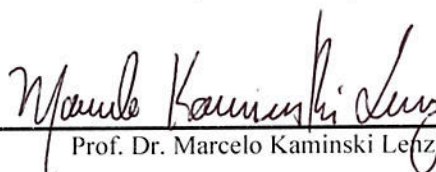
## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e sete dias do mês de março de 2015, no Auditório Superior do Prédio da Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a septuagésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo à determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Augusto Pedersen Voll (PPGEQ/UFPR), Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR) e Papa Matar Ndiaye (EQ/UFRJ). Às 09h30min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Cintia Leite Gonçalves** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada *“Síntese e caracterização de argila maranhense dopada com estanho e nióbio como catalisador heterogêneo em reações de esterificação étilica”*. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68º e 69º da Resolução 65/09 – CEPE/UFPR de 30.10.2009).

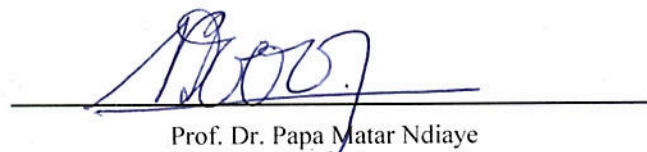
Curitiba, 27 de março de 2015.



Prof. Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll  
(PPGEQ/UFPR) – Presidente da Banca



Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno



Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye  
(EQ/UFRJ) – Membro Titular Externo

Esta página é gerada pela biblioteca após a entrega da versão final

1

Esta página é gerada pelo PPGEQ antes da defesa!.

...Na sabedoria há um espírito inteligente, santo, único, múltiplo, sutil, móvel, penetrante, imaculado, lúcido, invulnerável, amigo do bem, agudo, livre, benéfico, amigo dos homens, estável, sereno, que tudo pode e tudo abrange, que penetra todos os espíritos inteligentes, p e sutilíssimos.

(Bíblia Sagrada; Sabedoria; 7,22-23)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por este trabalho, que me conduz à sabedoria e como dom do Espírito Santo nos proporciona a inteligência, ao meu anjo da guarda que tem como função me proteger e olha que não é fácil.

À minha mãe Maria Joseleide Leite Gonçalves, que sempre incentivou e lutou para que eu não desistisse em nenhum momento e, por ser uma mulher guerreira e paciente, passou-me paz.

Ao meu pai José Carlos Gonçalves por possibilitar sem medir esforços, para que as condições materiais na minha formação nunca me faltassem; e à minha irmã Simone Leite Gonçalves, pelo apoio nos momentos difíceis. Todos fundamentais neste percurso.

A meu amigo, companheiro, namorado Webster Júnior que veio como presente no final desse processo exaustivo.

Aos demais familiares, em especial meus avós Maria Dalva Lopes Leite e Vicente Lopes da Silva (*in memoriam*), que sempre agiram como modelo de grandes valores e costumes; à minha querida Tia Adelma Leite, Idelte da Luz Gonçalves, Maria José Lopes Leite e Marcondes Lopes Leite como incentivadoras dessa caminhada; ao meu primo Wellisson Gonçalves Figueiredo que me aguentou por meses e Natália Gonçalves por torcer pela minha conquista. As palavras nunca expressarão tamanha gratidão.

Aos meus orientadores Dr. Marcos Lúcio Corazza pela sua solidariedade e compreensão; Dr. Marcelo Moizinho Oliveira, que teve paciência, dedicação e confiou no meu trabalho.

Aos professores que contribuíram de alguma forma ao longo da minha vida acadêmica, onde tenho admiração e respeito: Prof. Dr. José Manuel Rivas, Prof. Dr. Luís Presley Serejo, Prof. Dra. Kianny, Prof. Dr. Ozelito de Amarante, Prof. Dr. Fernando Voll, Dra. Fabiane Hamerski, Prof. Dr. Papa M. Ndiaye e ao Prof. Dr. Marcelo K. Lenzi que me acompanharam por toda a formação durante a graduação e o mestrado, sendo ótimos professores e sempre dispostos a ajudar.

Ao meu anjo da guarda, Sivaldo. Só mesmo Deus para recompensá-lo.  
Como o meu grupo de oração na Igreja de São Francisco de Assis.

Às pessoas que me ajudaram nas análises, Vinicius Kother, Vicente Kupfer, Andrea, Patrícia e Roger.

E ao meu grande amigo Giovano Montemezzo, também lhe sou muito agradecida por ter contribuído com meu trabalho.

À turma que dividiu a república: André Augusto, Juliana Cidral, Anderson Maoski, Jeferson Maoski e Guilherme. Como esquecer vocês, se isso fez parte deste trajeto na minha vida? Valeu! Vocês foram tudo de bom!

Ao meu amigo de laboratório do IFMA: José Renato Sucupira , não tenho como agradecer tamanha contribuição.

À minha amiga de infância Patrícia Araújo Mendes, Fernando Madeira e meus amigos do Zap Zap; aos meus amigos de graduação, em especial: Ana Patrícia Pinto Farias, que nos fez rir por diversas vezes; aos meus afilhados: Paola Cristina Coelho Sousa e Pietro Ferreira Coimbra, entre outros que contribuíram diretamente ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradecer é fundamental, embora as palavras nem sempre expressem tudo que desejamos agradecer. Mas o nosso Deus pode recompensar a todos que muito me incentivaram e colaboraram com toda a minha história de vida acadêmica, por cada momento, por cada um com sua parte. Foi vital pra mim.



## RESUMO

A produção de biodiesel é baseada em reações de transesterificação ou esterificação. No caso da esterificação é utilizado um ácido graxo e álcool na presença de catalisadores homogêneos ou heterogêneos. O desenvolvimento e otimização de catalisadores heterogêneos é etapa fundamental para a viabilidade técnica e econômica dos processos para produção de biodiesel, principalmente a partir de óleos de baixo valor de mercado os quais normalmente apresentam alta teor de ácidos graxos livres em sua composição. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo principal a síntese, caracterização e avaliação técnica de catalisadores heterogêneos a base de argilas maranhense dopada com estanho e nióbio. Para a dopagem da argila foi empregado o método de precursores poliméricos. Os catalisadores foram caracterizados por meio de difração de raio X (DRX), espectroscopia RAMAN, espectroscopia Infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), fisissorção de nitrogênio (BET), EDS, a fim de verificar as microestruturas e as propriedades morfológicas das amostras. A argila calcinada foi o catalisador que apresentou maior conversão (92,34%) em termos de ésteres etílicos, em que observou-se um ganho de 11,55% em relação ao branco, a temperatura de 200°C e 2 h de reação.

**Palavras-chave:** Argila;  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; método de precursores poliméricos; catálise heterogênea.

## ABSTRACT

The Biodiesel production is based on esterification or transesterification reactions. In the case of esterification is used a fatty acid and alcohol in the presence of homogeneous or heterogeneous catalysts. The development and optimization of heterogeneous catalysts is an essential stage for the technical and economic feasibility of biodiesel production processes, mainly from low market value oils, which typically have a high content of free fatty acids in its composition. This work aimed to the synthesis, characterization and technical evaluation of mineral clays from Maranhão region (Maranhão state, Brazil) as heterogeneous catalysts. Such material was used without doping as well as doping with tin oxide and niobium oxide. For doping of the clays was used the polymeric precursor method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, infrared (IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), nitrogen physisorption (BET) and EDS in order to verify the microstructures and properties morphology of the samples. The calcined clay catalyst showed the highest conversion (92.34%) in terms of the ethyl esters, in which a gain of 11.55% was obtained in relation to the blank, at temperature of 200 °C and 2 h reaction.

**Keywords:** Clay;  $\text{SnO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; the polymeric precursor method; heterogeneous catalysis.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	OS QUATROS COMPONENTES DAS CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS.....	16
FIGURA 2	APLICAÇÕES DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	17
FIGURA 3	LIGAÇÃO DO DIÓXIDO DE ESTANHO.....	22
FIGURA 4	CÉLULA UNITÁRIA DA ESTRUTURA DO RUTILO TETRAGONAL DO $\text{SnO}_2$ , OS COM NUMERAÇÃO: SÃO ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E OS SEM NUMERAÇÃO: SÃO ÁTOMOS DE ESTANHO. ....	24
FIGURA 5	ESTRUTURA DO NIÓBIO METÁLICO.....	24
FIGURA 6	SUBDIVISÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO.....	26
FIGURA 7	CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES.....	27
FIGURA 8	ESTRUTURA DE UM ÁCIDO GRAXO.....	30
FIGURA 9	PRECIPITADO DE CITRATO DE ESTANHO.....	38
FIGURA 10	PROGRAMAÇÃO DO FORNO PARA GRAVIMETRIA DO CITRATO DE ESTANHO.....	40
FIGURA 11	FOTOGRAFIA DO SISTEMA REACIONAL UTILIZADO PARA AS REAÇÕES E SÍNTESE DE BIODIESEL ETILICO. (A) SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA E AGITAÇÃO; (B) REATOR; (C) MANOMETRO; (D) BANHO DE REFRIGERAÇÃO DO SISTEMA DE AGITAÇÃO.....	41
FIGURA 12	ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO PARA AS ANÁLISES DE INFRAVERMELHO.....	43
FIGURA 13	TGA4000 PARA ANÁLISE DE PERDA DE MASSA.....	44
FIGURA 14	FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.....	45
FIGURA 15	DIFRATÔMETRO DE RAIOS – X.....	46
FIGURA 16	ESPECTROS NO INFRAVERMELHO, NA ÁREA DE INTERESSE PARA DIAGNÓSTICO DAS AMOSTRAS ARGILA NATURAL (A), ARGILA ATIVADA (B) E ARGILA CALCINADA (C).....	48
FIGURA 17	ESPECTROS NO INFRAVERMELHO, NA ÁREA DE INTERESSE PARA DIAGNÓSTICO DAS AMOSTRAS: $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (A); $\text{SnO}_2$ (B); $\text{SnO}_2+\text{Nb}10\%$ (C), $\text{SnO}_2+\text{Nb}5\%$ (D), $\text{SnO}_2+\text{Nb}1\%$ (E).....	52

FIGURA 18	ESPECTROS NO INFRAVERMELHO, NA ÁREA DE INTERESSE PARA DIAGNÓSTICO DAS AMOSTRAS: ARGILA CALCINADA (A); ARGILA + Nb(B); ARGILA + SnO <sub>2</sub> (C), ARGILA+ SnO <sub>2</sub> +Nb1% (D), ARGILA+ SnO <sub>2</sub> +Nb5% (E) E ARGILA+ SnO <sub>2</sub> +Nb10%(F)..	52
FIGURA 19	ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: ARGILA NATURAL (ESQUERDA) E ARGILA ATIVADA (DIREITA).....	53
FIGURA 20	ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: ARGILA CALCINADA.....	54
FIGURA 21	ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: ARGILAS E SEUS DOPANTES.....	54
FIGURA 22	ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: DIOXIDO DE ESTANHO E OXIDO DE NIOBIO.....	55
FIGURA 23	ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: DIOXIDO DE ESTANHO E DOPAGEM COM NIOBIO.....	57
FIGURA 24	ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA ARGILA CALCINADA...	61
FIGURA 25	IMAGEM DAS ARGILAS: ARGILA NATURAL(ESQUERDA), ARGILA ATIVADA(MEIO) E ARGILA CALCINADA (DIREITA).....	64
FIGURA 26	IMAGEM DAS ARGILAS: ARGILA CALCINADA (A) E ARGILA+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (B).....	65
FIGURA 27	ARGILAS DOPADAS COM ESTANHO E/OU NIOBIO.....	65
FIGURA 28	METAIS: ESTANHO E NIOBIO.....	66
FIGURA 29	IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (A) ARGILA NATURAL, (B) ARGILA ATIVADA E (C) ARGILA CALCINADA.....	67
FIGURA 30	IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (D) ARGILA + SnO <sub>2</sub> +Nb1%, (B) ARGILA + SnO <sub>2</sub> +Nb5% E (C)ARGILA+SnO <sub>2</sub> +Nb10%.....	67
FIGURA 31	IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (ESQUERDA) ARGILA+Nb E (DIREITA) ARGILA + SnO <sub>2</sub> .....	69
FIGURA 32	IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (G) ARGILA+Nb E (H) ARGILA + SnO <sub>2</sub> .....	69

FIGURA 33	IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (I) $\text{SnO}_2+\text{Nb}1\%$ ;(I) $\text{SnO}_2+\text{Nb}5\%$ (I) $\text{SnO}_2+\text{Nb}10\%$ .....	70
FIGURA 34	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA CALCINADA.....	72
FIGURA 35	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA ATIVADA.....	72
FIGURA 36	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA + OXIDO DE NIOBIO.....	73
FIGURA 37	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA +DIOXIDO DE ESTANHO.....	73
FIGURA 38	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DAS ARGILAS.....	75
FIGURA 39	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DAS ARGILA CALCINADA.	76
FIGURA 40	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DAS ARGILAS COM A DOPAGEM.....	77
FIGURA 41	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DA ARGILA+ $\text{SnO}_2+\text{Nb}5\%$	78
FIGURA 42	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DO ESTANHO DOPADO COM O NIOBIO.....	79
FIGURA 43	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DO $\text{SnO}_2+\text{Nb}1\%$ .	79
FIGURA 44	DIFATOGRAMA DE RAIO-X DO $\text{SnO}_2+\text{Nb}10\%$ .....	80
FIGURA 45	CONVERSÃO DO ÉSTER ETÍLICO UTILIZANDO OS METAIS ESTANHO E NIOBIO.....	81
FIGURA 46	CONVERSÃO DO ÉSTER ETÍLICO UTILIZANDO OS ARGILAS COM E SEM DOPAGEM.....	83
FIGURA 47	PERFIL CINÉTICO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO SEM E COM CATALISADOR.....	84

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS MAIS COMUNS	31
TABELA 2-	REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	38
TABELA 3-	ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO PARA SnO <sub>2</sub> .....	50
TABELA 4-	ANÁLISE DE FISISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.....	58
TABELA 5-	ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICADA ADAPTADA.....	60
TABELA 6-	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS S/ DOPAGEM	62
TABELA 7	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS C/ DOPAGEM	63
TABELA 8	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS METAIS.....	63
TABELA 9	TUBOS DAS AMOSTRAS DE ARGILA DOPADA.....	66
TABELA 10-	AMOSTAS DOS METAIS: ESTANHO E NIOBIO.....	66
TABELA 11	ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DAS AMOSTRAS....	71
TABELA 12	CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS DA ESTERIFICAÇÃO ÉTILICA DO ÁCIDO PALMITICO COM APENAS ESTANHO E NIOBIO.....	80
TABELA 13	CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS DA ESTERIFICAÇÃO ETILICA DO ÁCIDO PALMÍTICO DAS ARGILAS DOPADAS COM OS METAIS.....	82

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>16</b>
2.1	MATERIAIS.....	16
2.1.1	Materiais Cerâmicos.....	16
	<i>Argilas.....</i>	<i>17</i>
	<i>Método de Pilarização das Argilas.....</i>	<i>20</i>
	<i>Dióxido de Estanho.....</i>	<i>21</i>
	<i>Óxido de Níbio.....</i>	<i>24</i>
2.2	CATÁLISE.....	26
2.3	MÉTODO DE SÍNTESE DO BIODIESEL.....	28
2.3.1	Biodiesel .....	29
	<i>Ácidos Graxos.....</i>	<i>31</i>
	<i>Ácido Palmítico.....</i>	<i>32</i>
	<i>Etanol.....</i>	<i>32</i>
2.3.2	Transesterificação X Esterificação.....	33
<b>3</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b>	<b>36</b>
3.1	OBJETIVO ESPECÍFICO	36
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>37</b>
4.1	OBTENÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO DA ARGILA.....	37
4.2	PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DO CITRATO .....	38
4.3	SÍNTESE DAS RESINAS POLIMÉRICAS.....	40
4.4	OBTENÇÃO DOS CATALISADORES.....	40
4.5	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	41
4.6	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO PALMÍTICO.....	41
4.7	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	42
4.7.1	Caracterização do suporte catalítico.....	42
	<i>Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho (IV</i>	<i>42</i>
	<i>Análise Térmica (TGA).....</i>	<i>43</i>
	<i>Fisissorção de Nitrogênio.....</i>	<i>44</i>
	<i>Análise por difração de raios – X (DRX).....</i>	<i>45</i>

	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e e</i>	46
	<i>Espectroscopia dispersiva de raio-X(EDS).....</i>	
	<i>Microscopia Confocal (RAMAN).....</i>	46
4.7.2	Análise de conversão do biodiesel .....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47
5.1.1	Espectroscopia vibracional e a região do infravermelho (IV).	47
5.1.2	Espectroscopia Raman.....	53
5.1.3	Fisissorção de Nitrogênio.....	57
5.1.4	Espectroscopia dispersiva de raios-X.....	61
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	67
5.1.6	Análise Termogravimétrica.....	71
5.1.7	Difração de Raio.....	74
5.2	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO.....	80
5.2.1	Perfil Catalítico da Argila Calcinada.....	84
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	85
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS .....</b>	86
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	87
	<b>ANEXOS</b>	96



## 1 INTRODUÇÃO

Desde o século passado os combustíveis derivados do petróleo têm sido a principal fonte de energia em todo o mundo. Entretanto, a provável escassez deste recurso, somado às crescentes preocupações com o meio ambiente, tem-se impulsionado a busca de fontes de energia renovável.

Sabe-se que a maior parte de toda a energia consumida em todo o planeta, empregada em todos os setores, provém do petróleo, uma fonte limitada, finita e não renovável. E à medida que se passam os anos, aumenta o consumo dos combustíveis derivados do petróleo e, com eles, é considerável o índice de poluição e a ocorrência de chuvas ácidas (FERRARI *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2008). Portanto, encontrar fontes alternativas de energia é de suma importância para a economia mundial (GUARIEIRO, 2006).

A produção de biodiesel é de extrema relevância com isso nota-se que este possui vantagens em relação ao diesel, a sua produção no Brasil depende das regiões que produzem quantidade consideravelmente importante de matéria prima para esta reação, como a soja, o dendê, o babaçu, entre outros, como fontes de produção de energia renovável, corroborando com o meio ambiente.

A utilização de um catalisador heterogêneo é um grande estudo em questão devido as suas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Essas vantagens se relacionam com a purificação dos monoésteres alquílicos, a sua reutilização como catalisador sólido e a além da diminuição de resíduos gerados a partir da síntese de biodiesel (FARIA, *et al.*, 2003; REIS *et al.*, 2003).

Este trabalho vem tratar da síntese do biodiesel através da reação de esterificação de um ácido graxo e álcool por intermédio de um catalisador heterogêneo. Esse catalisador possui propriedades físico-químicas diferenciadas em relação aos diversos outros catalisadores. Portanto, a sua utilização como catalisador é de fundamental relevância, isso cria ênfase que esse material cerâmico é classificado como viável devido se tratar de origem natural, ou seja, ser a argila o suporte para a reação de esterificação.

As argilas são caracterizadas em função as suas propriedades químicas e físicas, onde se destacam a sua área específica elevada em comparação aos metais puro que se relaciona na abordagem da composição

química do material cerâmico e influencia diretamente na conversão e no rendimento do éster etílico gerado.

O presente trabalho foram divididos em capítulos, onde o segundo capítulo faz uma breve revisão da literatura sobre os materiais cerâmicos, argilas, dióxido de estanho, óxido de nióbio, catálise e a síntese do biodiesel. No capítulo 3 (três) foi abordado os materiais e os métodos utilizados para obtenção do suporte catalítico da argila, preparação e obtenção do citrato de estanho, síntese das resinas poliméricas, obtenção dos catalisadores, a síntese do biodiesel e por fim os equipamentos uma simples descrição do equipamento e sua aplicação (Difração de Raio-X, Infravermelho, RAMAN, EDS, MEV, análise termogravimétrica, Fisissorção de nitrogênio e titulação).

No capítulo 4 (quatro) encontra-se os resultados e discussões a nível de análise pelos equipamentos utilizados na metodologia, justificando o trabalho. A partir da estrutura obtida, o tamanho do grão, a porosidade, o rendimento na reação de esterificação.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2. 1 MATERIAIS

O estudo e o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos, poliméricos, metálicos, compósitos, materiais avançados vêm sendo aprimorado para as diversas aplicações desde a indústria de plásticos até a indústria eletrônica, englobando assim os meios de transportes, habitação, vestuário, processos de alimentos, comunicação, entre outros.

Segundo Callister e William (2012) as etapas primordiais para o estudo e desenvolvimento dos materiais são quatro, conforme a Figura 1: processamento, que é a preparação que contém os dados ou elementos básicos; estrutura, onde ocorre o arranjo dos componentes; propriedades, que é uma qualidade/defeito intrínseca ou extrínseca que define o objeto; e desempenho que é a aplicação do material para determinada função.

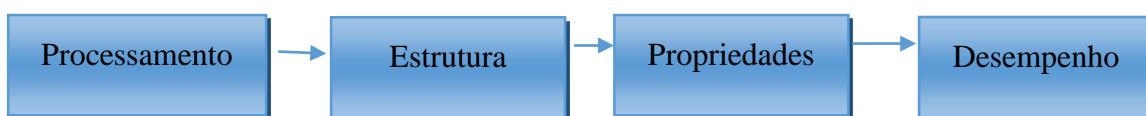


FIGURA 1 – OS QUATROS COMPONENTES DAS CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS.FONTE: CALLISTER E WILLIAM, 2012.

#### 2.1.1 Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos possuem uma gama de variedades em relação às propriedades físicas e mecânicas permitindo aplicações em campos diversos: tijolos, refratários, materiais magnéticos, dispositivos eletrônicos, fibras, abrasivos, componentes aeroespaciais, entre outros (CARAM, 2015). O que justifica essa variedade são as suas características em relação à resistência mecânica que aumenta quando o produto é aquecido em altas temperaturas; a sua alta dureza; alta fragilidade; estrutura cristalina complexa; elevado ponto de fusão, bom isolante térmico e elétrico, matéria prima de custo relativamente

baixo (WANG *et al.*, 2015; MILMAN *et al.*, 1999; CHENG *et al.*, 2013; SONG *et al.*, 2014).

As propriedades dos materiais cerâmicos variam de acordo com a ligações químicas que ocorrem entre um não metálico e um metal. E, portanto, existem duas subdivisões no grupo das cerâmicas: as cerâmicas tradicionais e as cerâmicas avançadas (Figura 2).

O processamento das cerâmicas é obtido a partir da compactação de pós ou partículas quando aquecidos em temperaturas apropriadas. A preparação desse material origina-se no controle do tamanho da partícula e pode ser moldado a seco, úmido ou plástico. Com o produto conformado é passado pelo processo de secagem para a eliminação de água ou/e ligantes e pelo processo de tratamento térmico.

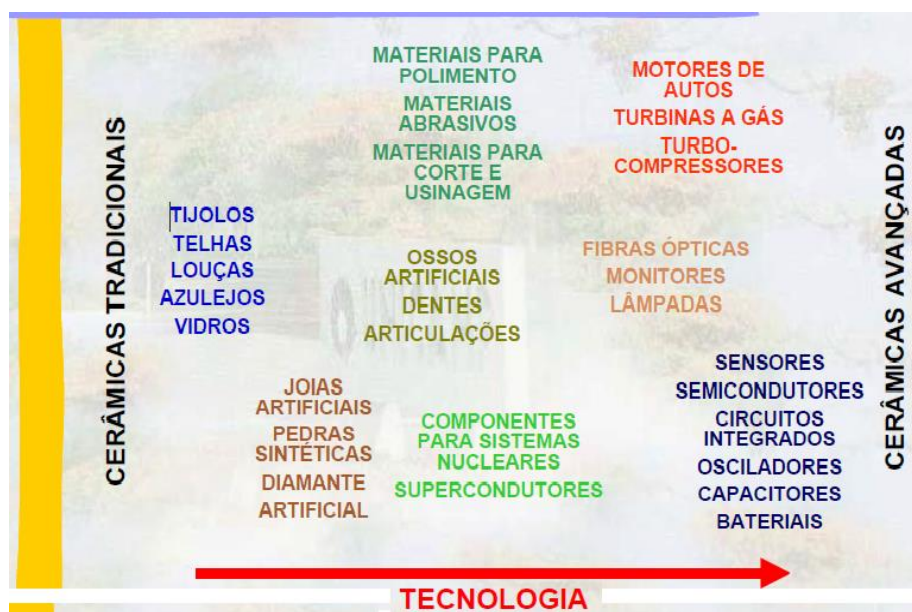


FIGURA 2 – APLICAÇÕES DE MATERIAIS CERÂMICOS. FONTE: CARAM (2015).

### Argilas

A definição de argila se dá em vários campos de estudo; historicamente em mineralogia ela é um material natural, de granulação fina (menor que 2  $\mu\text{m}$ ) e que apresenta certa plasticidade em contato com a água. Ainda são quimicamente especificadas quando formadas por silicatos,

hidratados de alumínio, ferro e magnésio. São caracterizadas como argilomineral ou argilominerais (LUNA e SHUCHARDT, 1999).

Argilominerais não são os únicos catalisadores não metálicos, porém, a sua disponibilidade facilita a sua utilização devido estar disponível em grandes quantidades na natureza e com um baixo valor comercial. Pesquisas envolvendo argilas vêm sendo mencionadas e apresentadas em diversos ramos industriais e não industriais. Um desses é a sua aplicação como catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel. Outras aplicações voltadas a área de produção energética tem como objetivo o uso de argila com a diminuição das temperaturas necessárias para craqueamento do óleo bruto residual ocasionando um aumento de rendimento na reação para formação de combustível (SANTOS,1975).

Vale ressaltar algumas aplicações em que são utilizadas as argilas: Águas industriais e domésticas, Combustíveis, Cerâmica, Eletrotérmica, Fertilizantes Fosfatados, Nitrogenados, Potássios, Nuclear, Explosivos, Tóxicos e Propelentes; Tintas, vernizes, lacas e revestimentos de superfícies; couros e derivados, Gelatina e adesivos; Inseticidas, fungicidas e pesticidas; Essências e fragrâncias; Óleos, ceras e gorduras; Sabões e detergentes; Açúcar e amido; fermentações; Celulose e papel; Polímeros e elastômeros; Fibras naturais e sintéticas; Petroquímica; Alimentos; Farmacêutica; Metalúrgica extrativa (SANTOS,1975).

Conforme pesquisas de Figueiredo (2010), quantidades enormes de argilas são encontradas em solos brasileiros; desta forma, não é necessária a importação para a produção de materiais oriundos desta matéria-prima. O Maranhão apresenta pontos específicos e localidades que apresentam em abundância esse material. Sendo essas argilas: esmectitas, caulinitas, montmorilonita, hematitas, goetita, entre outras.

A literatura tem indicado que a argila é facilmente dispersa em água ou em outros solventes, podendo formar suspensões estáveis ou instáveis, com uma determinada faixa que influencia diretamente ligada às propriedades físicas e químicas. Um dos fatores que pode ser levado em consideração é a plasticidade, que define como uma propriedade do material úmido que fica deformado (sem romper) pela aplicação de tensão, sendo que a deformação permanece quando a tensão aplicada é retirada (SANTOS,1975).

É importante ressaltar que as argilas ou argilominerais têm sua área específica adicional ou peculiar, podendo ocorrer uma expansão a partir do ácido utilizado ou temperatura de calcinação para o aumento e/ou diminuição das camadas lamelares estruturais (pois são filossilicatos), como é o caso das montmorilonitas. Onde a natureza lamelar das argilas são formadas a partir do compartilhamento de três dos quatros oxigênios do tetraedro de  $\text{SiO}_4$ , com estrutura semelhante à do grafite, ou octaedro, contendo um átomo de metal (Al, Mg, ou Fe) no centro dos seis átomos de oxigênio nos vértices, podendo assim formar estruturas bidimensionais através do compartilhamento de átomos de oxigênio (SANTOS,1975).

Foletto *et al.* (2001) afirma que o procedimento de ativação das argilas é uma escolha para melhorar as propriedades. Sendo assim, deve-se fazer uma seleção do ácido, observar minuciosamente o tempo e a temperatura, para que ocorra um tratamento adequado. Esse tratamento melhora o seu valor em catálise, gerando adequadamente mecanismo de reação, descrevendo um melhor tratamento para uma argila e considerando a obtenção da reação desejada.

Os primeiros catalisadores de ativação ácida foram as bentonitas e as caulinitas, sendo então substituído em 1960 pelas zeólitas (FOLETTTO *et al.*, 2001). Segundo Flessner *et al.* (2001), esse procedimento influencia para que ocorra lixiviação do alumínio, magnésio, ferro e cátions da camada octaédrica da estrutura da argila, com a remoção parcial desses íons a partir da camada tetraédrica que se reorganiza no espaço lamelar com redução da capacidade catiônica no meio.

Entre os diversos tratamentos utilizados nas argilas, como ácidos minerais, processos de intercalação, pilarização e impregnação, há a modificação da superfície da argila, otimizando os sítios ativos e facilitando o acesso dos reagentes. Especialmente no que se diz a respeito à reação de transesterificação; pois, existem poucos trabalhos aplicados às argilas com função para esse potencial catalítico (ALVES *et al.*, 2014).

Foi constatado que o teor de umidade da argila afeta no procedimento de polimerização, como também o calor da reação sempre indica alteração química no método de utilização (ROBERT; ROBERTSON, 2014). Esse procedimento pode influenciar até em catalisadores utilizados nas indústrias de

elastômeros e plastômeros. As argilas também desempenham um papel fundamental na hidrogenação de compostos insaturados, utilizando o níquel ou outro metal como catalisador sendo depositado e reduzido na superfície da argila.

Para Robert e Robertson (2014) alguns compostos insaturados tendem ser adsorvidos e ativos na superfície da argila, supondo que a catálise do níquel ocorreria de forma mais eficaz na superfície adsorvida. A utilização do níquel como metal catalítico vem sendo muito defendida e explorada na literatura para sua utilização na hidrogenação de óleos e hidrocarbonetos.

Em líquidos apolares os efeitos de absorção que as argilas possuem é um fenômeno superficial, em que em meio aquoso ocorre à adsorção de muitas substâncias pelo processo troca de base. No caso, se o líquido é apolar e contém água ou argila se encontra úmida, pode afetar diretamente no meu catalisador. (ZHANG *et al.*, 2010).

A temperatura é um dos parâmetros de fundamental importância para a formação dos pilares nas argilas, observou-se que no trabalho de Korosi *et al.* (2004) e que o efeito da temperatura de calcinação está diretamente relacionado à área superficial da argila e, verificou-se que o parâmetro dos catalisadores diminui com o aumento da temperatura, devido ao aumento da cristalinidade do SnO<sub>2</sub>.

#### *Método de Pilarização das Argilas*

A modificação de um argilomineral é sustentada além de suas camadas com um complexo inorgânico. Sendo que este material se expande e é transformado em uma estrutura bidimensional permanente, portanto conhecida como argila pilarizada ou argila suportada, através de tratamento térmico. O resultado desse procedimento apresenta uma estrutura bidimensional com propriedades ácidas, comparando-se com as zeólitas ( KLOPPROGGE; DUONG; FROST, 2005; STEUDEL *et al.*, 2014).

As argilas pilarizadas vêm recebendo atenção consideravelmente devido à sua capacidade de atingir grandes tamanhos de poros, fatores como a estabilidade térmica e propriedades que ainda precisam ser melhoradas. O método tem sido otimizado desde os anos de 1970 para aplicação catalítica.

Para aumentar o rendimento do produto, esses catalisadores foram estudados para que houvesse maior tamanho dos poros e boa estabilidade térmica e hidrotérmica. Os agentes pilarizantes quando calcinados, desidratam e removem a hidroxila para formar um pilar de óxido de metal fixo com uma alta estabilidade térmica e grande área superficial (KLOPROGGE; DUONG; FROST, 2005; ZHANG *et al.*, 2010).

Como cita Klopprogge, Duong e Frost (2005) o método de pilarização para argila começa desde a remoção da matéria orgânica, obtenção da argila na forma monoiônica, gerando o agente de pilarização. O próximo passo é a mistura de uma suspensão no qual se encontra o cátion, isso permite que os cátions intercalem a argila para que haja troca do cátion ou intercalação. Após o processo de intercalação, a argila é separada, lavada em seguida calcinada. A estrutura que foi gerada depende de como foi utilizada argila, mistura e condições de secagem.

Com o aumento de técnicas de preparação para pilarização de argila se torna mais fácil à escolha para a produção do catalisador, dependendo do procedimento experimental. Levando em conta que pode sofrer alterações onde gera efeitos drásticos sobre as propriedades térmicas e acidez. Portanto, a temperatura na hora do processo de pilarização é de fundamental importância, influenciando na estabilidade térmica e hidrotérmica, acima de 600 a 700°C pode ocasionar problemas dependendo da coluna e da argila utilizada (KLOPROGGE; DUONG; FROST, 2005).

#### *Dióxido de Estanho (SnO<sub>2</sub>):*

O estanho é elemento metálico, com número atômico 50, peso atômico 118,71 u.m.a., raio atômico de 0,151 nm, massa específica 7,27 g/cm<sup>3</sup>, com ponto de fusão de 232 °C e uma estrutura cristalina tetragonal (a 20°C). No meio ambiente são encontradas compostos orgânicos e inorgânicos de estanho, onde possui alta resistência a vários meios corrosivos naturais, porém pode ser atacado quando entra em contato com ácidos fortes, sais ácidos e bases fortes (CALLISTER; WILLIAM, 2012; OSTRAKHOVITCH, 2015).

A sua utilização na forma inorgânica vem aumentando devido à tecnologia moderna para o estudo voltado para controlar e manipular fenômenos



físicos e químicos em escalas manométricas (LIU *et al.*, 2001). Isso faz com que se altere a estrutura e o arranjo entre os átomos de estanho, aprimorando as propriedades elétricas, mecânicas, magnéticas, térmicas e ópticas.

Um fator fundamental na intensificação dos estudos voltados as aplicações do dióxido de estanho é devido ao baixo custo que é encontrado. Nesse meio competitivo inorgânico, o  $\text{SnO}_2$  como na Figura 3 é um forte candidato a essa disputa por apresentar também uma gama de aplicações como: em células solares, materiais de apoio catalítico, sensores químicos em estado sólido, etc ( SANTOS, 2013).

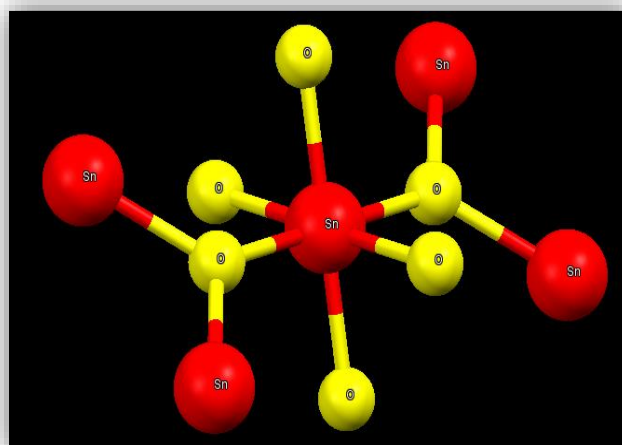


FIGURA 3 – LIGAÇÃO DO DIÓXIDO DE ESTANHO.

As propriedades do  $\text{SnO}_2$  em relação à superfície que eventualmente são estabelecidas pela dupla valência de Sn é o que facilita uma transformação reversível de  $\text{Sn}^{4+}$  para a redução em  $\text{Sn}^{2+}$ , dependendo do potencial químico do oxigênio no sistema (BATZILL; DIEBOLD, 2005), gerando assim diferentes morfologias na preparação de nanocristais, nanopartículas ou filmes finos proporcionando oportunidade para explorar as propriedades físicas e químicas em relação ao tamanho e morfologia.

Estas estruturas de  $\text{SnO}_2$  podem ser obtidas pelos métodos: pirólise ou pulverização, precursores poliméricos, em forma de micro emulsão, método de evaporação térmica, hidrotermal, entre outros. O método hidrotermal foi utilizado por Das, Kar, Chaudhuri (2006) e Zhu *et al.* (2006) usaram a técnica

para preparar  $\text{SnO}_2$  nanocristalino possuindo alta estabilidade térmica. Porém, essa técnica geralmente sofre com o controle da morfologia dos grãos e a superfície afeta a condutância do material.

Já o processo de sintetização através dos precursores poliméricos, ou seja, método Pechini (1967) há uma redução da área superficial na formação do contorno de grão. Entretanto, este método é eficaz no processo de incorporação de aditivos na rede do  $\text{SnO}_2$ , apresentando uma distribuição homogênea (SEQUINEL *et al.*, 2005; GOUVÊA, 1995).

A fase mais importante de ocorrência natural  $\text{SnO}_2$  é cassiterita, sendo uma estrutura tipo rutilo tetragonal compacta (GONÇALVES; MEDEIROS; APPEL, 2000).

Sua célula unitária apresenta dois átomos de estanho e quatro átomos de oxigênios, sendo os raios iônicos para  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{Sn}^{4+}$  de 1,4 e 0,69 Å (Figura 4). A diferença do comprimento da ligação gera uma assimetria nos octaedros que estão envolta do estanho.

As propriedades físico-químicas dos óxidos dependem da natureza e da composição estequiométrica de diferentes átomos inseridos a sua rede cristalina. Existindo um pressuposto que átomos incorporados, haja um aparecimento de segunda fase promovendo uma melhoria na estabilidade térmica de óxido de estanho.

Quando esses cátions são adicionados na rede do  $\text{SnO}_2$  levam o aparecimento de novos níveis de energia entre as bandas, aumentando a possibilidade de movimentação do elétron. Com a incorporação desses dopantes ou defeitos, ocorre um aumento de área superficial do material, gerando defeitos pontuais na estrutura. Porém, com esses efeitos, espera-se o aumento nas propriedades catalíticas do material (SANTOS, 2013).

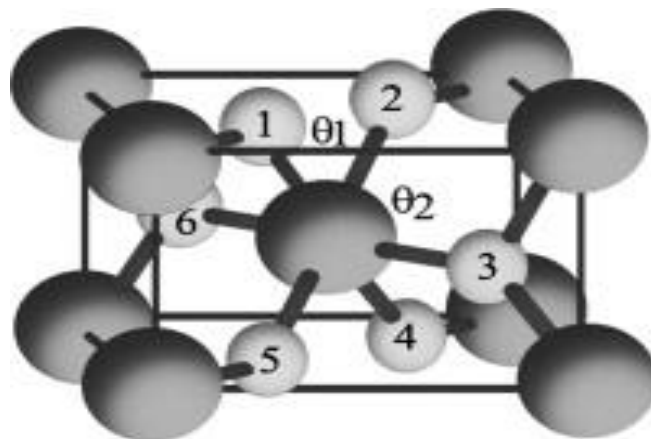


FIGURA 4 – CÉLULA UNITÁRIA DA ESTRUTURA DO RUTILO TETRAGONAL DO  $\text{SnO}_2$ , OS COM NUMERAÇÃO: SÃO ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E OS SEM NUMERAÇÃO: SÃO ÁTOMOS DE ESTANHO.

FONTE: DAS; JAYARAMAN (2014).

### Óxido de Níobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )

O níobio é um elemento metálico que se encontra na Tabela Periódica na família 5-B, com número atômico 41, peso atômico 92,91 u.m.a., raio atômico de 0,143 nm, massa específica 8,57 g/cm<sup>3</sup>, com ponto de fusão de 2468°C e uma estrutura cristalina CCC (Cúbica de Corpo Centrado) como mostra na Figura 5. Altamente resistente a ácidos a temperatura ambiente, como exemplos: ácido nítrico concentrado, ácido sulfúrico (até 95%), fosfórico, entre outros (CALLISTER; WILLIAM, 2012; SILVA, 2011).

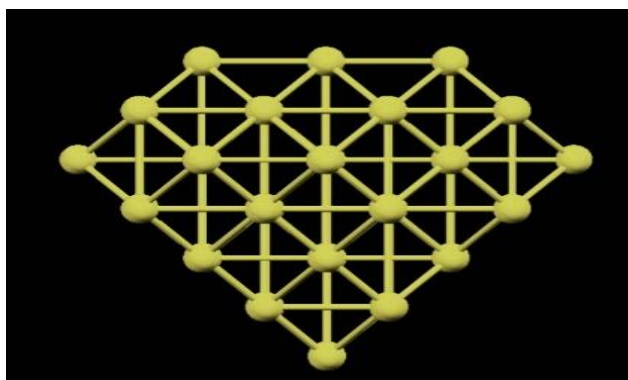


FIGURA 5 – ESTRUTURA DO NÍÓBIO METÁLICO.

A sua principal utilização se dá nos chamados de baixa liga e é devido a sua alta resistência mecânica, tenacidade e solvabilidade que ele apresenta um perfil muito utilizado para a indústria aeroespacial, automobilística, construção civil, obras de grandes dimensões, tubulações com grandes diâmetros, entre outros.

O perfil de utilização do Nióbio, segundo Silva (2011):

- 75 % na fabricação de aços microligas;
- 12 % na fabricação de aços inoxidáveis
- 10 % na produção de superligas na forma de óxido de nióbio;
- 3 % para outros usos (também na forma de óxido de nióbio);

Podemos evidenciar que a utilização do nióbio para a catálise é no somatório desses 3% e que se utiliza na forma de óxido de nióbio  $Nb_2O_5$ .

Sendo, esses óxidos mistos que atuam como suporte em vários processos catalíticos. A eficiência desse material está vinculada as suas características ácidas e ao seu tratamento térmico (STEFFENS *et al.*, 2014).

O óxido nióbio é um sólido branco e insolúvel como mostra na Figura 2, estável com o aumento da temperatura de calcinação o material torna-se mais estável e aumenta também a sua cristalinidade e o mesmo ocorre com o pH. Foi observado que apesar da síntese a alteração no pH não afeta a estrutura cristalina quando calcinado em diferentes temperaturas (STEFFENS *et al.*, 2014; PAULIS *et al.*, 1999; TANABE, 2003).

Os compostos a base de nióbio exibem propriedades especiais, o que difere dos demais elementos químicos vizinhos na tabela periódica. Uma dessas propriedades é a de estabilidade e interação forte com outros metais e, isso justifica a sua utilização para um catalisador de boa qualidade (ZIOLEK, 2003).

Levando em consideração a natureza química dos materiais à base de nióbio pode ser classificada de acordo com o diagrama mostrado na Figura 6. Os compostos de nióbio exibem atividade única, seletividade e estabilidade para diferentes reações catalíticas. Além, de apresentarem grande área superficial dependendo da síntese escolhida, os óxidos de nióbio são de fundamental importância para a melhoria da atividade catalítica dos materiais (ZIOLEK, 2003).

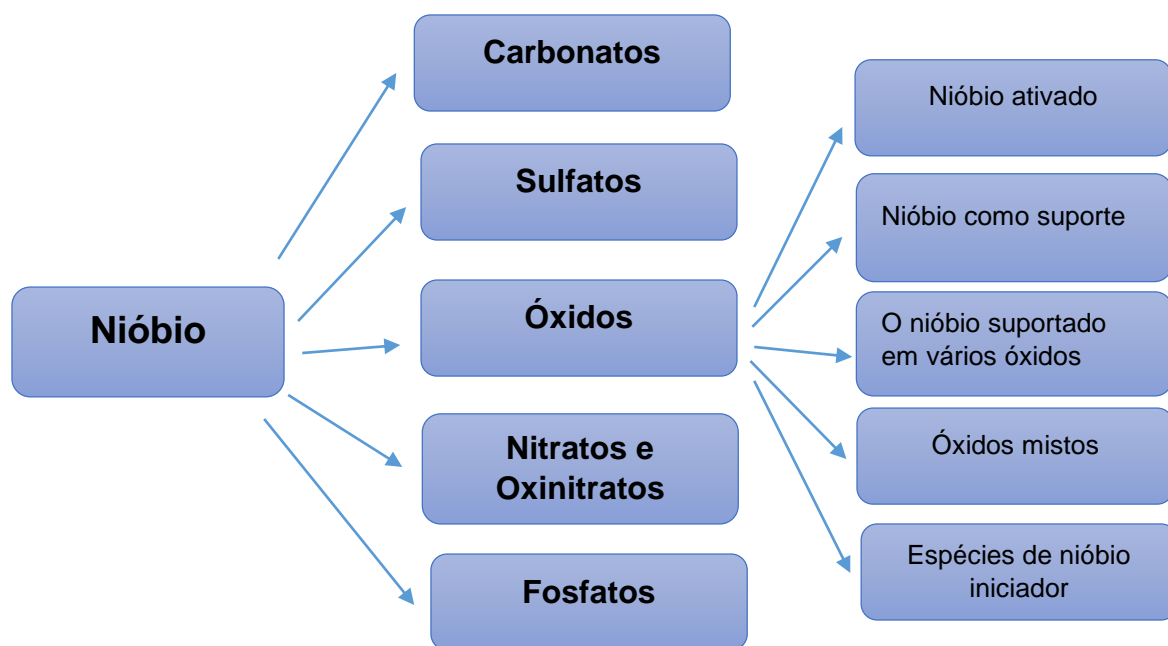


FIGURA 6– SUBDIVISÃO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS À BASE DE NIÓBIO.  
FONTE: ZIOLEK(2003)

## 2.2 CATÁLISE

Catálise é o nome originado à reação que procede na presença de um catalisador. Esse catalisador é adicionado a reação com intuito de acelerar, ou seja, ele faz com que as moléculas desenvolvam uma velocidade maior.

Existem três tipos de catálise: (Fig. 7) Catálise homogênea que é quando o catalisador e os reagentes se encontram em uma mesma fase e, portanto, estão no mesmo estado físico; Catálise biocatalítica é quando o catalisador é hormônio, enzima ou vitamina, atuando na redução ou na aceleração do processo catalítico das reações químicas; Catálise heterogênea é quando o catalisador se encontra em estado físico diferente do estado físico dos reagentes e dos produtos, ou seja, formando mais de uma fase do sistema.

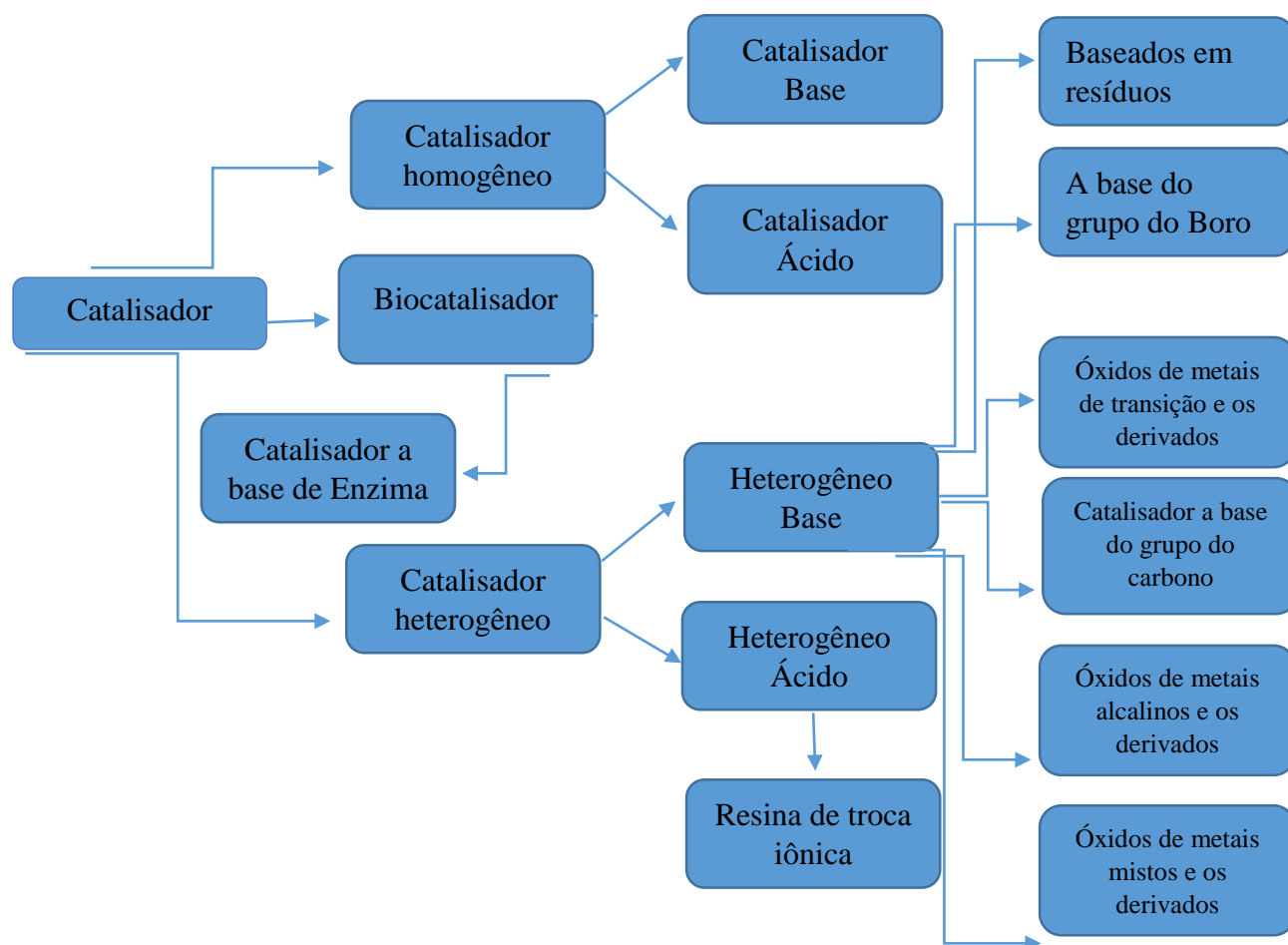


FIGURA 7 – CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES.  
 FONTE: SORIANO, VENDITTI E ARGYROPOULOS (2009).

A classificação desses catalisadores depende da sua atividade, seletividade e estabilidade. Essa estabilidade define uma das propriedades mais importantes para a escolha de catalisadores, devido que podem perder sua atividade catalítica e seletividade com o uso contínuo, surgindo a ideia de regeneração, sendo esta propriedade definida para a habilidade restauração de sua atividade e ou seletividade a partir de um processo químico ou térmico.

A catálise em meio heterogêneo ultimamente é um estudo de grande discussão, devido às suas vantagens técnicas importantes em relação á catálise homogênea. A catálise meio heterogênea tende a diminuir as dificuldades técnicas presentes nos processos convencionais que utilizam ácidos minerais (BOEY *et al.*,2013).

- a) Uma boa dispersão de sítios ativos;
- b) Manuseio mais fácil e seguro;

- c) Facilidade na separação da mistura na reação;
- d) Capacidade de reutilização;

Vários processos industriais vêm empregando sólidos inorgânicos porosos como catalisadores em meios heterogêneos. A principal importância desse material são as propriedades físicas como: área superficial, volume do poro, distribuição de tamanhos de poros, tamanho e forma de partículas (CLARK, 2000; BRITO *et al.*, 2008; ISLON *et al.* 1994).

Diversos estudos na literatura apontam os catalisadores sólidos em reações de esterificação de ácido graxo, onde se sobressaem as resinas de troca-iônica, zeólitas, óxidos mistos, aluminossilicatos de origem natural (argilominerais), polímeros, metais suportados em matrizes de sílica, entre outros. Uma das propriedades destacadas desses materiais é que apresentam a sítios ácidos de Lewis e/ou Bronsted, fundamentais para que ocorra a reação de transesterificação e esterificação (CARMO *et al.*, 2009; CARDOSO; NEVES; SILVA, 2008).

Também apresentam comportamento satisfatório em reações de alquilação, processamento de petróleo, desidratação e oxidação de álcoois, reações de adição, hidrogenação, entre outras (ZATTA, 2010).

### 2.3 MÉTODO DE SÍNTESE DO BIODIESEL

Em se tratando de biodiesel, de forma geral, pode-se afirmar que monoalquil-ésteres de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, mas nem todo óleo vegetal pode (ou deve) ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso porque alguns óleos vegetais apresentam propriedades não ideais, como alta viscosidade ou alto número de iodo, que são transferidas para o biocombustível e que o tornam inadequado para consumo e uso direto em motores do ciclo diesel. Portanto, a viabilidade de cada matéria-prima dependerá de suas respectivas competitividades técnica, econômica e socioambiental, e passam, inclusive, por importantes aspectos agrônômicos, tais como:

- (a) o teor em óleos vegetais;
- (b) a produtividade por unidade de área;

(c) o equilíbrio agrônômico e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta;

(d) a atenção a diferentes sistemas produtivos; (e) o ciclo da planta (sazonalidade); e

(f) sua adaptação territorial, que deve ser tão ampla quanto possível, atendendo a diferentes condições climáticas (RAMOS *et al.*, 2004).

A obtenção do biodiesel pode ser feita por dois processos: transesterificação e esterificação, enquanto o bio-óleo pode ser obtido por craqueamento. Como matérias-primas, podem ser usados diferentes óleos e gorduras de origem animal ou vegetal.

### 2.3.1 Biodiesel

O biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos graxos com monoalcoóis de cadeia curta, como o metanol ou o etanol (SUAREZ; MENEGETTI, 2007). Essa mistura obtida pelos processos de transesterificação ou esterificação é a que vem sendo comercializada no Brasil com o nome de biodiesel.

Sabe-se que o biodiesel destaca-se como um dos biocombustíveis produzidos a partir de fontes renováveis e processadas de óleos vegetais e gorduras animais por reações de transesterificação ou pela esterificação de materiais graxos, fonte esta, caracterizada, no momento, como fonte energética para uso nos transportes e na geração de energia elétrica, com menor grau de poluição e menor impacto no processo de aquecimento da Terra e demais impactos no planeta (RAMOS, 2004).

Vale ressaltar que o biodiesel está se tornando um importante substituto do óleo diesel, um dos produtos derivados do petróleo utilizado nos motores de ciclo diesel, com ganhos ambientais. Dentre as vantagens do biodiesel, tem-se o alto ponto de fulgor, conferindo a este manuseio e armazenamento mais seguros. Apresenta excelente lubricidade, fato que vem ganhando importância com o advento do petrodiesel de baixo teor de enxofre, cuja lubricidade é parcialmente perdida durante o processo de produção (RAMOS *et al.*, 2004).



Quimicamente, o biodiesel é definido como éster monoalquílico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilgliceróis (ou triglicerídeos) com etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico (SCHUCHARDT *et al.*, 1998; ZAGONEL; ZAMORA; RAMOS, 2004; RAMOS *et al.*, 2004).

A maior vantagem é que a grande compatibilidade do biodiesel com o diesel convencional o caracteriza como uma alternativa capaz de atender à maior parte da frota de veículos a diesel já existente no mercado, atualmente, sem qualquer necessidade de investimentos tecnológicos no desenvolvimento dos motores já fabricados. Por outro lado, o uso de outros combustíveis limpos, como o óleo in natura, as micro emulsões, o gás natural ou o biogás requerem uma adaptação considerável para que o desempenho exigido pelos motores seja mantido (LAURINDO, 2014).

### Ácidos graxos

Os ácidos graxos compreendem uma cadeia alifática com um ácido carboxílico (Figura 8). Estes ácidos são formados quando as gorduras são quebradas. Tendo pouca solubilidade em água, ou seja, quanto maior o tamanho da cadeia carbônica, menor a sua solubilidade em água.

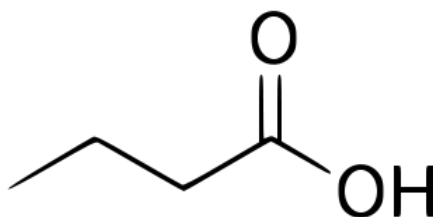


FIGURA 8 – ESTRUTURA DE UM ÁCIDO GRAXO.  
FONTE: INFOESCOLA (2014).

Eles são encontrados em gorduras de animais, óleos vegetais e são gorduras benéficas, quando inserida na nossa pirâmide alimentar, uma vez que o nosso organismo utiliza como energia para suas células. Dentre esses ácidos encontrados se destacam alguns na produção de biodiesel: o ácido palmítico, o ácido Láurico, e o ácido Oleico, Ácido Esteárico, entre outros de acordo com a

Tabela 1 que mostra alguns ácidos carboxílicos que se encontram nos alimentos (CHEN; DANG, 2013; WYPYCH *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014;)

TABELA 1 – ALGUNS ÁCIDOS GRAXOS MAIS COMUNS.

Fórmula Abreviada	Estrutura Condensada	P. F. (°C)	Nome	Fonte
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-8	Ác. Butírico	Manteiga
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	-3	Ác. Capróico	manteiga
C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	-17	Ác. Caprílico	Óleo de coco
C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	31	Ác. Cáprico	Óleo de coco
C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44	Ác. Láurico	Óleo de palmeira
C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	54	Ác. Mirístico	Óleo de noz moscada
C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63	Ác. Palmítico	Óleo de palmeira
C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	70	Ác. Esteárico	Carne de boi
C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	13	Ác. Oleico	Óleo de oliva
C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-5	Ác. Linolêico	Óleo de soja
C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	-11	Ác. Mirístico	Óleo de peixe
C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> COOH	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (CH=CHCH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-50	Ác. Araquidônico	Fígado

FONTE: ÁCIDOS GRAXOS (2014).

### *Ácido Palmítico*

Ácido palmítico ou ácido hexadecanóico como também é conhecido é um dos ácidos graxos saturados mais comuns, encontrados tanto em animais, quanto em plantas. Como o próprio nome diz, é o principal (e em maior quantidade) componente do óleo de palma. O anión palmitato é a espécie química observada do ácido palmítico em avaliações de pH de líquidos fisiológicos.(ÁCIDOS GRAXOS - ANVISA, 2014).

### *Etanol*

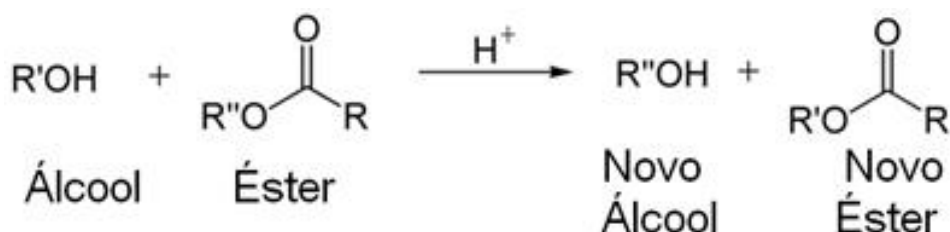
Convém mostrar que o Brasil é reconhecido mundialmente como o país do etanol de cana-de-açúcar. Pois, nenhum outro país industrializado até hoje conseguiu substituir o uso de gasolina na escala em que aqui foi feito e produzir praticamente metade da energia que consome a partir de fontes renováveis. Dessa metade, o percentual de 16% vem do etanol. No Estado de São Paulo, a 56% da energia consumida vêm de fontes renováveis, sendo que 38% da cana-de-açúcar. O uso do etanol de cana permitiu que São Paulo reduzisse a participação do petróleo na matriz energética estadual de 60% para 33% nos últimos 30 anos.

Nos últimos 40 anos, o resultado de melhoramento genético da cana, com o desenvolvimento de variedades mais adaptadas a cada localidade tem sido notório e em grande escala; e do aumento da eficiência industrial da conversão de açúcar em álcool também, pela melhoria dos processos de fermentação e destilação. Produzir etanol requer vários insumos, como água, terra e energia, e o aumento das quantidades pretendidas requer a análise da dependência em relação aos insumos e seu potencial efeito no meio ambiente. O efeito final é que o uso de etanol no lugar de gasolina reduz emissões em 2.181 kg de gás carbônico para cada mil litros de etanol usado.

#### 2.3.2 Transesterificação X Esterificação

As reações de transesterificação e esterificação são os processos mais utilizados para a obtenção de biodiesel. No entanto, segundo Soriano,

Venditti e Argyropoulos (2009) a transesterificação é o mais difundido no mundo essa nomenclatura é utilizada para descrever a reação em que se obtém de um éster que é transformado por meio de outro éster através da troca resíduo alcóxila de acordo com a Reação 1.



REAÇÃO 1 – REAÇÃO GERAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO.  
 FONTE: REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO-BRASIL ESCOLA (2014).

Na reação ocorre que um triacilglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador, obtendo uma mistura de ácidos graxos e glicerol, de acordo com o esquema da Figura 9. Esse processo reacional acontece em três reações consecutivas, onde o mono e o diacilglicerídeos são intermediários formados na reação (SCHUCHARD; SERCHELI; VARGAS, 1998).

Também é possível preparar o biodiesel ou bio-óleo a partir de resíduos industriais ou domésticos, como as sobras de frituras e sabões produzidos no refino do óleo de soja.

- a) Transesterificação – de acordo com Ramos *et al.* (2004) a obtenção de biodiesel por transesterificação corresponde a três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados di e mono-acilglicerídeos como intermediários;
- b) Esterificação – o processo de obtenção do biodiesel por esterificação consiste na reação de um ácido graxo com um mono-álcool para formar ésteres. As reações de esterificação são catalisadas por ácidos (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

Convém observar que o processo de esterificação para a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção desse combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado, não do óleo vegetal, e a formação apenas de água como subproduto (HANNA;MA, 1999).

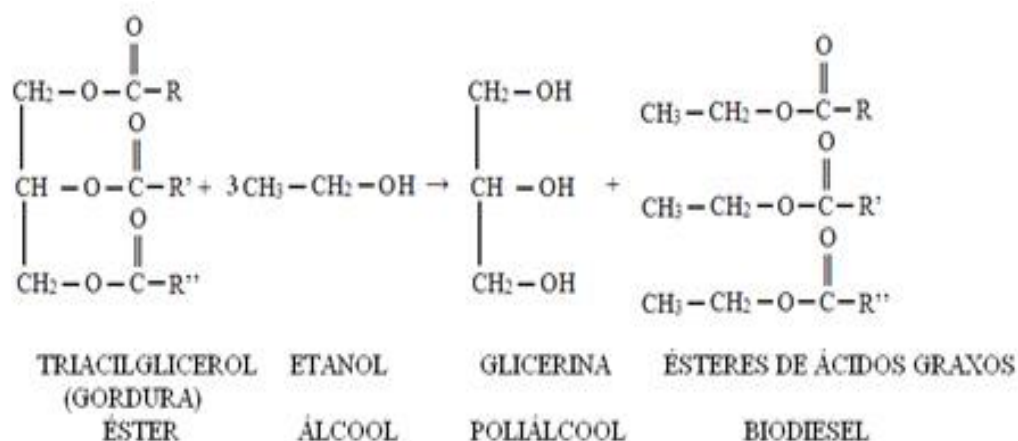
Por exemplo, tem sido produzido no Brasil biodiesel a partir de ácidos graxos residuais do refino do óleo de palma, muito comum na região nordeste do Brasil.

c) O Craqueamento – é outro processo de obtenção do bio-óleo a partir de óleos vegetais ou gorduras ocorre pelo processo de craqueamento térmico e/ou catalítico. Esse processo consiste na quebra das moléculas do óleo ou da gordura, levando à formação de uma mistura de hidrocarbonetos, semelhantes ao diesel convencional, e de compostos oxigenados. Como possui propriedades físico-químicas muito próximas às do antigo combustível fóssil, é possível seu uso direto em motores do ciclo diesel como afirma o teórico (PIOCH *et al.*, 1993).

O Brasil tem buscado ao longo dos anos, em vários governos, alternativas que viabilizem a economia de combustíveis que além do preço acessível, não seja nocivo ao meio ambiente, como os combustíveis que muito poluem o ar, como provocam chuvas ácidas. Para isso, têm sido criados programas federais com este propósito, porém, nem todos eles têm dado certo e resultados satisfatórios, incitando os governos a continuarem nessa busca. Até que se tem encontrado o biodiesel, até o momento viável.

No entanto, devido à reação apresentar caráter reversível o álcool deve ser adicionado em excesso para contribuir com o aumento do rendimento do éster. No caso a reação de transesterificação é necessária uma proporção mínima molar de 3:1 de álcool por triacilglicerídeo, estequiometricamente completa (HANNA; MA, 1999).

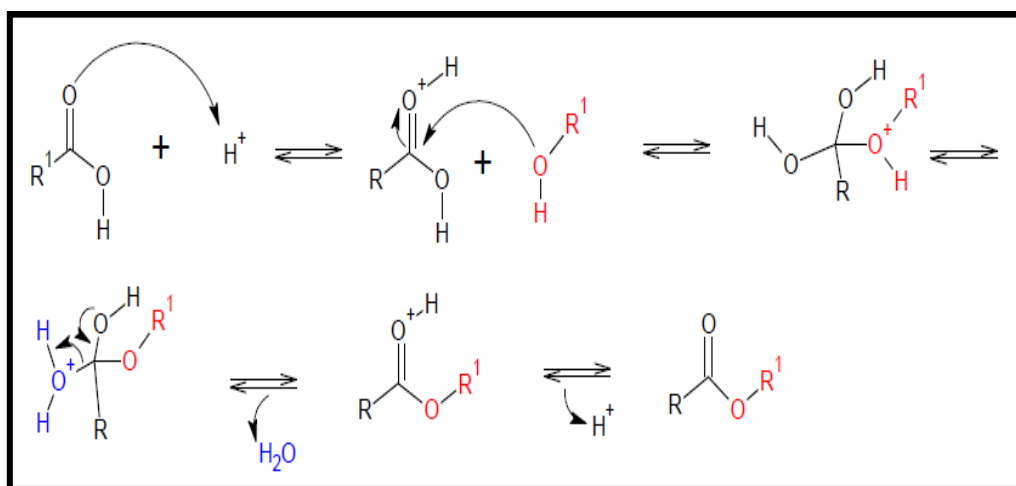
A reação de transesterificação, por exemplo, quando utilizando o processo de catálise em meio homogêneo se torna um processo complexo. Porque são necessárias várias etapas de separação após a reação. O método convencional implica também em um processo mais demorado como em uma baixa conversão de monoésteres alquílicos (RUCK *et al.*, 1989).



REAÇÃO 2– REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.  
 FONTE: REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO-BRASIL ESCOLA, 2014.

No caso das reações de esterificação a formação é originada a partir de ácidos graxos, ou seja, a obtenção dos ésteres é a através da reação entre um ácido graxo e um álcool (cadeia curta), gerando como produtos água e o éster.

O procedimento mais utilizado é quando o ácido carboxílico é protonado por um ácido de Bronsted, facilitando assim que ocorra o ataque nucleofílico do álcool na carbonila, gerando um intermediário tetraédrico que sucessivamente sofre um rearranjo, perdendo uma molécula de água e formando um éster, como mostra a Reação 3.



REAÇÃO 3 – REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO  
 FONTE: ESTERIFICAÇÃO-UFERSA(2014).

### 3 OBJETIVO GERAL

O presente estudo teve como objetivo principal sintetizar e caracterizar catalisadores heterogêneos a base de argilas Maranhenses dopada com estanho e nióbio através do método de precursores poliméricos e a posterior avaliação para a aplicação como catalisadores na produção de biodiesel.

#### 3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral do trabalho os objetivos específicos foram assim delineados:

- ✓ Preparar um catalisador heterogêneo suportado, com a decomposição de  $\text{SnO}_2$ : Nb sobre a argila;
- ✓ Caracterizar e determinar a estrutura cristalina, morfologia e o tamanho do grão;
- ✓ Estudar a viabilidade das argilas em diferentes condições, na conversão catalítica de ácidos graxos livres para ésteres etílicos;
- ✓ Analisar a viabilidade técnica para a aplicação destes catalisadores na produção de biodiesel etílico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do presente estudo, abordada a obtenção dos suportes catalíticos e dos óxidos de estanho (IV) e nióbio. O suporte catalítico utilizado é uma argila mista com localização geográfica de Latitude-S ( $06^{\circ}08'18''$ ) e Longitude-W( $46^{\circ}16'25''$ ) do estado do Maranhão.

### 4.1 OBTENÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO DA ARGILA

A amostra da argila foi extraída no município de Grajaú no Estado do Maranhão, e de acordo com análises de Figueiredo (2010), as amostras apresentaram uma grande quantidade de impurezas devido ao processo de formação dessas argilas; como exemplos: matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita, gipsita, aluminita e outros minerais residuais.

Foi utilizada uma quantidade de 150 g de amostra, a qual foi passada em um conjunto de peneiras para se obter a granulometria entre 25 a 75  $\mu\text{m}$ . Após essa etapa, lavou-se a argila com água deionizada a fim de que água envolva as partículas sobre a forma de película delgada, sendo significativa apenas em granulometria das partículas inferiores a 2  $\mu\text{m}$ . Em seguida, deixou-se secar por 48 h em temperatura ambiente. Adicionou-se então 200 ml de uma solução tampão de acetato de sódio e ácido acético com  $\text{pH} = 5$ , sob agitação e temperatura aproximadamente de 60  $^{\circ}\text{C}$ , com intuito de remover os carbonatos e saturar as argilas com os íons de sódio (adição posterior), facilitando-lhes a dispersão.

Nessa etapa também foi adicionada água oxigenada 30%, mantendo-se essas condições por 72 horas e, com a acidez do meio, favorece a oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada. Depois, deste procedimento a argila foi lavada exaustivamente com água deionizada e centrifugada para a separação de fases.

A argila tratada foi então reagida com uma solução de cloreto de sódio de concentração 1mol/L durante 12 horas, sob agitação a 60  $^{\circ}\text{C}$ , com o objetivo de facilitar a deposição dos materiais argilosos, uma vez que na presença de NaCl



a sedimentação da argila é facilitada. Depois, deixou-se a solução em repouso por 24 horas. Na sequência, a solução foi lavada com água deionizada e então secada em condições de vácuo.

A ativação ácida do argilomineral faz com que aumente as suas propriedades adsorptivas e catalítica (FOLLETO et al., 2001). Então, colocou-se a argila em um béquer juntamente com uma solução de  $\text{HNO}_3$  (3 mol/L) sob agitação e 80 °C, foi adicionado 10 mL de solução para cada 1 grama de argila. Após esta etapa, lavou-se até chegar a pH neutro, sendo então a amostra centrifugada, para a separação de fases.

Colocou-se a argila na estufa por 24 horas a 60 °C e em seguida, utilizou-se o almofariz Ágata para desestruturação dos aglomerados de partículas. Por fim, armazenou-se então as argilas tratadas em recipiente plástico as quais foram colocadas no dessecador.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### 4.2 PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DO CITRATO

A Tabela a seguir mostra os reagentes utilizados para a produção do citrato de estanho e da resina polimérica de  $\text{SnO}_2$  puro e dopado com Nb.

TABELA 2 – REAGENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS CATALISADORES .

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5%	Alphatec
Ácido Nítrico	$\text{HNO}_3$	65%	Vetec
Ácido Clorídrico	$\text{HCl}$	37%	Alphatec
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5%	Vetec
Hidróxido de Amônio	$\text{NH}_4\text{OH}$	24%	Synth
Etóxi de Nióbio (V)		99,95%	Aldrich
Cloreto de Estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98%	Vetec

Para a síntese do citrato de estanho preparou-se uma solução de 3mol/L ácido cítrico e dissolveu-se o cloreto de estanho (II) dihidratado em 15 mL de ácido clorídrico, sob agitação. A proporção entre o cloreto de estanho (II) dihidratado e o ácido cítrico foi de 1:3. À solução foi adicionado  $\text{NH}_4\text{OH}$  para

manter o pH entre 3 e 4, tendo sempre o cuidado de aferição devido a formação de  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  ou Sn metálico. Deixou-se a solução em agitação por 60 minutos, no qual obteve-se um precipitado branco (Figura 9). O citrato de estanho obtido foi armazenado no congelador de um refrigerador doméstico à  $-18\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas.

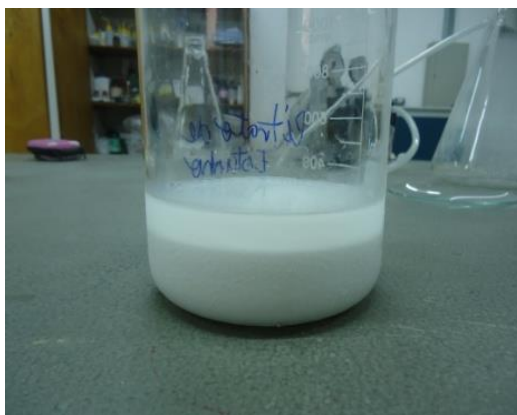


FIGURA 9– PRECIPITADO DE CITRATO DE ESTANHO.

O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado por várias vezes com água deionizada, até que não fosse mais detectado a presença de cloreto. Essa verificação foi realizada utilizando uma solução  $0,1\text{ mol/L}$  de  $\text{AgNO}_3$ . Em seguida, colocou-se o precipitado em uma estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por mais 24 horas, sendo em seguida macerado, armazenado em recipiente plástico e colocado em dessecador.

Para a padronização por análise gravimétrica, pesaram-se os cadinhos antes e depois contendo o pó calcinado. Este procedimento foi realizado em triplicata. Determinou-se então a massa de  $\text{SnO}_2$  e a quantidade de citrato de estanho.

A Figura 10 ilustra a representação gráfica da programação do forno para a análise gravimétrica.

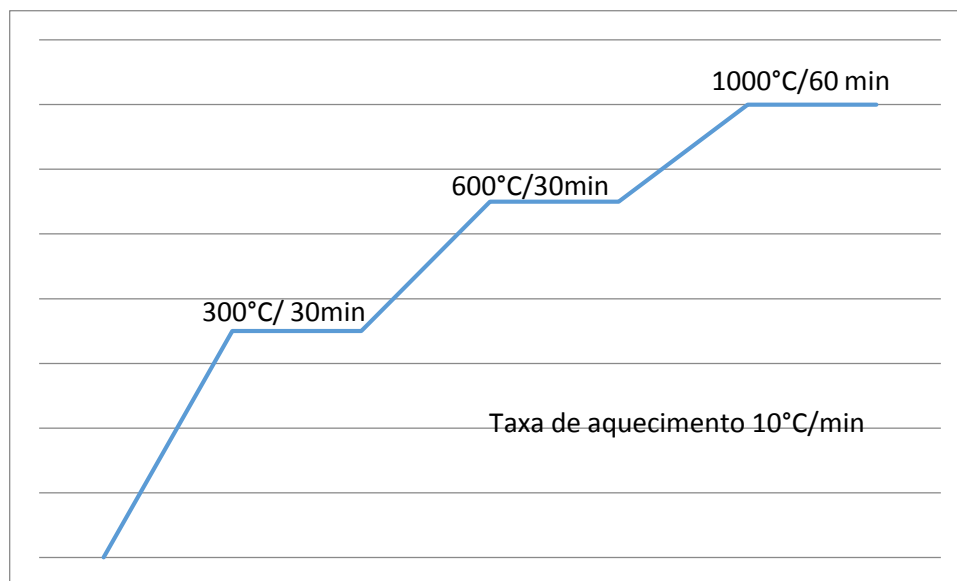


FIGURA 10 – PROGRAMAÇÃO DO FORNO PARA GRAVIMETRIA DO CITRATO DE ESTANHO.

### 4.3 SÍNTESES DAS RESINAS POLIMÉRICAS

As resinas poliméricas foram preparadas pelo método de precursores poliméricos a partir da razão estequiométrica  $\text{SnO}_2(99\%)\text{Nb}1\%$ ,  $\text{SnO}_2(95\%)\text{Nb}5\%$ ,  $\text{SnO}_2(90\%)\text{Nb}10\%$ . Em um béquer de 600 mL, foi adicionado ácido cítrico e dissolvido com cerca de 200 mL de água destilada. Em seguida, foi adicionado o citrato de estanho, obtendo uma solução esbranquiçada. Colocou-se, então o ácido nítrico gota a gota até que a solução ficasse límpida. Em seguida, adicionou-se o sal de nióbio, previamente dissolvido em ácido nítrico e ácido fluorídrico, para abertura da amostra.

Após a dissolução completa dos sais, adicionou-se o etilenoglicol nas quantidades estequiométricas de 60:40 de ácido cítrico/etilenoglicol. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 100 °C, para polimerização e eliminar o excesso de água e parte do  $\text{NO}_x$  retido.

### 4.4 OBTENÇÃO DOS CATALIZADORES

A resina sintetizada foi utilizada para impregnar a argila ativada. Para isso, a argila foi colocada em suspensão com a resina polimérica depois da completa dissolução do citrato de estranho e sal de nióbio, com agitação constante e

tempo de 2 horas. Em seguida, o material foi filtrado. O filtrado foi armazenado em recipiente plástico e o sobrenadante foi colocado em forno micro-ondas (o equipamento utilizado no método reacional foi um micro-ondas acoplado com um sistema hidrotérmico, modelo HMO-100, fabricado pelo laboratório CMDMC-LIEC/UFSCar), a 90 °C por 30 min, com razão de aquecimento de 10 °C/min. Depois, o material foi amorfizado (*puff*) a 350 °C, desaglomerado e calcinado a 700 °C por 4 horas a fim de obter a argila com o suporte catalítico.

#### 4.5 SÍNTESE DO BIODIESEL

A síntese foi realizada no Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada (LACTA), da Universidade Federal do Paraná-UFPR, com a utilização de um reator Parr e os reagentes etanol e ácido palmítico, com os catalisadores heterogêneos previamente sintetizados.

Até o período trabalho de pesquisa para a proposta dos experimentos foi verificado uma minoria e/ou ausência na literatura de trabalhos utilizando o ácido palmítico para a reação de esterificação.

#### 4.6 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO PALMÍTICO

Pesou-se o ácido palmítico e aferiu-se o etanol na razão molar de (1:6) e 5% do catalisador da massa do ácido palmítico. Transferiu-se então, os reagentes para o copo do reator Parr como mostra a Figura 11.

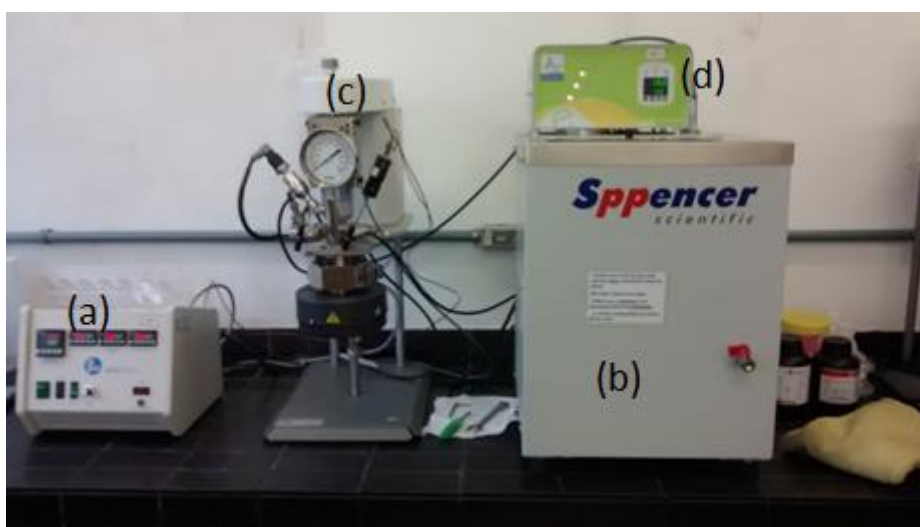


FIGURA 11 – FOTOGRAFIA DO SISTEMA REACIONAL UTILIZADO PARA AS REAÇÕES DE SÍNTESE DE BIODIESEL ETÍLICO. (A) SISTEMA DE CONTROLE DE TEMPERATURA E AGITAÇÃO, (B) REATOR (C) MANÔMETRO, (D) BANHO PARA REFRIGERAÇÃO DO SISTEMA DE AGITAÇÃO.

Após carregado o reator com as quantidades dos reagentes e catalisador predeterminadas o sistema de aquecimento era acionado. O tempo de reação foi de 2 h, sendo determinado após o sistema atingir a temperatura de reação especificada. Foram avaliadas temperaturas de 160 °C e 200 °C, com agitação constante de 600 rpm em todos os ensaios. Após o tempo de reação, o reator era resfriado e todo o sistema reacional filtrado para a separação do catalisador e do éster produzido. O filtrado era então rota-evaporado IKA HB10 digital modelo RV10 para a remoção do excesso de etanol não reagido.

Após a evaporação a amostra era pesada em balança semi-analítica Bel Engineering modelo 250A e procedida a quantificação da acidez pelo método de titulação com soluções padronizadas de NaOH (0,1 mol/L) e fenolftaleína a 1%.

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Neste item será apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização das argilas e dos metais puros e como dopantes para a síntese do biodiesel.

##### 4.7.1 Caracterização do Suporte Catalítico

###### *Espectroscopia de adsorção na região do infravermelho (IV)*

Os espectros de adsorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho de Marca Bruker Vertex 70, com scan de 32, resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e em uma faixa de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> de acordo com a Figura 12.

O uso desta técnica serve para determinar as unidades estruturais da matéria, através das frequências vibracionais das moléculas e da composição, a partir das possíveis espécies químicas na amostra, onde o número de onda é dado em  $\text{cm}^{-1}$ . Baseando que as substâncias químicas possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem aos níveis de energia da molécula (no caso níveis vibracionais). Tais frequências dependem de forma da superfície de energia potencial da molécula e da sua geometria. A realização desta análise foi feita no Laboratório de Infravermelho no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.



FIGURA 12 – ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO PARA AS ANÁLISES DE INFRAVERMELHO.

### *Análise Térmica (TGA)*

O estudo da perda de massa dos suportes catalíticos foi analisado por termogravimetria usando um equipamento/modelo TGA4000, marca Perkin Elmer, número de série 522A0052009 (Figura 19), com cadinho de porcelana, atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  (20mL/min) e Ar sintético (20 mL/min), em uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , na faixa de temperatura de 30 a  $900^\circ\text{C}$ .

Os experimentos foram realizados utilizando uma faixa de 10 mg das amostras. Sendo utilizado para a identificação de perda de massa a partir da temperatura. A primeira etapa da perda de massa é a partir da vaporização da água que se encontra presente na amostra, em seguida, são liberados os gases

que saem naturalmente da amostra, depois a decomposição da matéria orgânica. Esta técnica foi realizado na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.



FIGURA 13 – TGA4000 PARA ANÁLISE DE PERDA DE MASSA.

### *Fisissorção de Nitrogênio*

A adsorção/dessorção de nitrogênio foi utilizada com a finalidade de calcular a área superficial, o tamanho médio dos poros e o volume dos mesoporos. As isotermas de adsorção/dessorção foram registradas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando o equipamento Nova 2200 e (Quantachrome Instruments) (Boynton Beach, EUA). Antes das análises, as amostras de argilas e os metais (não calcinada e calcinada) foram tratadas sob vácuo a 270 °C por 2 h para remoção da água fisissorvida.

Esta técnica foi realizada nesse equipamento como mostra a Figura 14, no Centro de Pesquisa em Química Aplicada no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.



FIGURA 14– FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO PARA ADSORÇÃO/DESSORÇÃO.

#### *Análise por difração de raios X(DRX)*

As análises de difração de raio X foi feita pelo método pó (DRX), depositando-se o material em porta-amostra de vidro neutro. Utilizou-se o difratômetro Shimadu modelo DRX-6000, lâmpada de cobre Cu  $K\alpha=1,5418 \text{ \AA}$ , corrente de 30 mA e tensão de 40 KV, uma velocidade de  $2^\circ.\text{min}^{-1}$  e passo de 0,02 graus.

Esta técnica teve como objetivo identificar os componentes que contém a amostra a partir do espaçamento interatômico ou interplanar ao ângulo do feixe difratado. A técnica de difração de raio-X não serve apenas para identificar a estrutura dos cristais, onde foi a sua principal utilização no início, porém, serve hoje para outros objetivos como: análise química, determinação da orientação cristalina e identificar o equilíbrio de fase. O equipamento utilizado é identificado pela Figura 21, sendo realizado no Centro de Pesquisa em Química Aplicada no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná.





FIGURA 15 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS – X.

#### *Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia dispersiva de raio X (EDS)*

A microscopia eletrônica de varredura permite a análise com aumentos de superfícies irregulares e uma excelente profundidade de foco. Um detector é instalado no MEV e faz com que meça a energia de um determinado átomo por possuírem energias distintas, sendo assim, possível determinar quais os elementos químicos que estão naquele determinado local de imagem, a partir disso identifica-se o mineral que está sendo observado.

As micrografias e as análises químicas elementares por EDS foram obtidas utilizando um microscópio JEOL (JSM-6360LV), tensão de 15 KV. Os materiais foram depositados em um porta amostra com fita adesiva de cobre e cobertas com uma fina camada de ouro. O equipamento utilizado é do Centro de Microscopia Eletrônica na Universidade Federal do Paraná.

#### *Microscopia Confocal (RAMAN)*

A análise do Raman se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir com um feixe de luz monocromática. Esta luz permite que haja

pequenas trocas de frequência específica do material podendo assim, identificar a amostra. A espectroscopia do Raman obtida é de resolução lateral de 200nm, resolução vertical de 500 nm, com laser 754 nm e dois espectrômetros com resolução de 0,02cm<sup>-1</sup>, sendo um microscópio Óptico Confocal da marca Witec Alpha 300R.

#### 4.7.2 Análise de conversão do biodiesel

As conversões dos ácidos graxos foram quantificadas pelo número de ácidos graxos livre, pelo método patenteado pela American Oil Chemist's Society- Ca-5a-40 (AOCS, 1998) para o qual foi verificado a mesma relação dos métodos: de cromatografia gasosa e o RMN em trabalhos realizados no grupo de pesquisa (Zatta, 2013). Fez-se a pesagem da massa em 3 béqueres, adicionou-se 20 mL de etanol e 3 gotas de fenolftaleína a 1% para a identificação do ponto de viragem da solução.

Segundo Graeser (2013) a variância experimental entre a metodologia de titulação da acidez e análise obtida por RMN é menor que 4% no cálculo da função objetivo permitindo o uso como válido para a caracterização do éster etílico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos referentes à caracterização dos materiais (catalisadores) sintetizados, aplicações dos catalisadores nas reações de esterificação do ácido palmítico e caracterização dos produtos de esterificação etílica do ácido palmítico.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 5.1.1 Espectroscopia vibracional a região do infravermelho (IV)

As vibrações do infravermelho foram observadas na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> (Figuras 16, Figura 17 e Figura 18) relacionados ao suporte catalítico e aos

seus respectivos dopantes, onde deduz-se que ocorre uma grande semelhança no grupo de atribuições das bandas. Após a aquisição das amostras, os dados foram interpretados com o uso de tabelas que identificam as vibrações característica para cada grupo funcional.

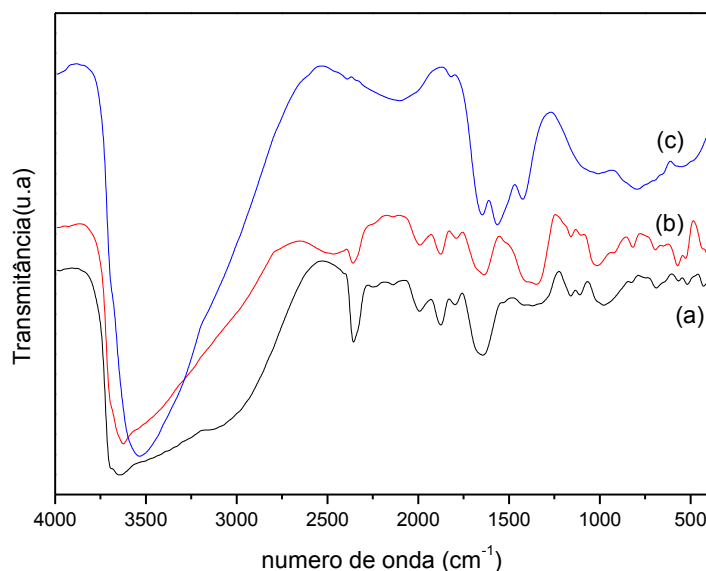


FIGURA 16 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO NA ÁREA DE INTERESSE PARA DIAGNÓSTICO DAS AMOSTRAS ARGILA NATURAL (A), ARGILA ATIVADA (B) E ARGILA CALCINADA (C).

Os espectros obtidos em uma faixa de concentração entre 3580 a 3400  $\text{cm}^{-1}$ , o que equivale ao estiramento O-H do grupo  $\text{H}_2\text{O}$  e ao estiramento do O-H da hidroxila o que gera uma base mais alargada, constatando a presença de um alto teor de água na sua constituição. Nas bandas na faixa de 1645  $\text{cm}^{-1}$  ocorrem deformações da estrutura H-O-H de  $\text{H}_2\text{O}$ , onde são atribuídas as deformações angular e axial, respectivamente (SALES, 2009).

A ativação ácida das argilas não conduziu ao surgimento de novas bandas, observando apenas que houve uma diminuição da intensidade dos picos como mostra a Figura 16. O mesmo acontece com a caracterização da amostra argila calcinada (c) que deixa o pico bem menos intenso na faixa 1645  $\text{cm}^{-1}$ , onde se encontra as vibrações referentes a água. Nas argilas ocorre um estiramento  $\text{C}\equiv\text{N}$  na banda 2357  $\text{cm}^{-1}$ , identificando a presença de carbono sem a calcinação (a) e (b).

Ainda na Figura 16 as bandas observadas em torno de  $1010\text{ cm}^{-1}$  são relativas, as vibrações da ligação do Si-O e ao estiramento assimétrico do grupo Al-O, nos sítios tetraédricos aparecem em  $680\text{ cm}^{-1}$ . Onde as bandas intensas em torno de  $460$  e  $448\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas as vibrações do grupo ( $\text{Si}_2\text{O}_5$ ) (SILVERSTEIN; BASSER; MORRIL; 1990). Percebe-se nitidamente na argila natural (a) e na argila ativada (b) não ocorreu o processo de filtração dessas amostras.

O processo de filtração e calcinação das argilas fez com que o perfil da amostra (c) da Figura 16 diminuísse a quantidade de vibrações, porém, ocorrendo o aparecimento de picos consecutivos, sendo: deformação axial simétrica C=O em  $1658\text{ cm}^{-1}$  e deformação axial assimétrica COO a  $1425\text{ cm}^{-1}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER; , 2000).

Nas Figura 17 e na Figura 18, estão ilustrados os espectros na região do infravermelho dos compostos de nióbio e estanho modificados ou não com as argilas. Na Tabela 3 apresenta as bandas vibracionais do  $\text{SnO}_2$ , de acordo com Almaric - Popescu *et al.* (2001) oriunda do trabalho de Santos (2013).

TABELA 3 – ABSORÇÕES NO INFRAVERMELHO PARA  $\text{SnO}_2$ .

$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrações fundamentais	Overtones e combinações
300; 312;	$\nu$ (Sn-O)	
526; 540; 556; 561;	$\nu$ (Sn-O,T)	
610;	$\nu$ (Sn-O)	
617; 648	$\nu$ (Sn-O)	
650;	$\nu$ (Sn-O)	
665; 667; 680; 669;	$\nu$ (O-Sn-O)	
670; 690;	$\nu$ (Sn-O)	
737; 770;	$\nu_{\text{as}}$ (Sn-O-Sn)	
870;	$\nu$ (Sn-O)	
934;	$\delta\text{OH}(\text{Sn-OH,T})$	
950;	$\delta\text{OH}(\text{Sn-OH,T})$	
960; 1000; 1060;		
1120;	Sn-OH	
1175; 1177; 1180;		
1242;	$\delta\text{OH}(\text{Sn-OH,T})$	
1245-1250;		
1370-1520;		Rede
1378-1382;		Rede
1420-1436;		$2\nu_{\text{as}}$ (Sn-O-Sn)
1520-1536;		$2\nu_{\text{as}}$ (Sn-O-Sn)
1640;	$\delta\text{OH}(\text{H}_2\text{O})$	
2429-2442;		$2\delta\text{OH}(\text{Sn-OH,T})$
2900-3000;	$\nu$ OH(Sn-OH,B)	
3000-3500;	$\nu$ OH(Sn-OH,B)	
2900-3400;	$\nu$ (OH...O,B)	
3160-3400;	$\nu$ OH(Sn-OH,B)	
3640; 3655; 3740-3830;	$\nu$ OH(Sn-OH,T)	

Legenda : T= terminal; B= Ligação de hidrogênio.

Nas amostras que contém o  $\text{SnO}_2$  puro e os dopados, observa-se que as bandas entre  $421\text{ cm}^{-1}$  e  $968\text{ cm}^{-1}$  são características de vibrações simétricas Sn-O, O-Sn-O, Sn-O-Sn. Na região entre  $961\text{ cm}^{-1}$  e  $1098\text{ cm}^{-1}$  encontra-se as combinações  $2\nu_{\text{as}}$  (Sn-OH) e entre  $968\text{ cm}^{-1}$  e  $922\text{ cm}^{-1}$  características vibracionais terminais  $\delta\text{OH}(\text{Sn-OH},\text{T})$ . Na Figura 17 aparece  $1383\text{ cm}^{-1}$  *overtone*s e combinações de rede, como também, espectros vibracionais de  $\nu\text{OH}$  (Sn-OH,B).

Observou-se que na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$ , referente ao modo vibracional de  $2\nu_{\text{as}}$  (Sn-O-Sn), sofreu uma pequena alteração de transmitância devido a presença do nióbio (dopante), onde a intensidade diminuiu a medida em que aumentou a concentração do desse elemento presente na amostra.

Na Figura 17 e Figura 18 apresentam-se os compostos inorgânicos os quais as suas principais vibrações fortes e médias da ligação óxido-metal se encontra a presença do  $\text{SnO}_2$  a  $670\text{ cm}^{-1}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$   $575\text{ cm}^{-1}$  (RUCK *et al.*,1989). E os modos vibracionais a  $850\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos ao estiramento Nb-O, que envolve a ligação do nióbio com o oxigênio axial e apresenta um alto grau de distorção (SANTOS, 2013; ZIOLEK *et al.*,2003).

Nas amostras que contém o nióbio puro e o nióbio como dopante pode ser observado modos vibracionais na região entre  $500$  e  $850\text{ cm}^{-1}$ , sendo associados os octaedros de  $\text{NbO}_6$  distorcidos com ligações Nb=O; o modo vibracional encontrado na Figura 17 e Figura 18 é  $733\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído as mudanças ocorridas nas ligações terminais de Nb=O e N-O formando ligações Nb-O-Nb;  $655\text{ cm}^{-1}$ ,  $537\text{ cm}^{-1}$  e  $485\text{ cm}^{-1}$  estão associados as ligações Nb-O em octaedros  $\text{NbO}_6$  distorcidos (BELGHITI *et al.*, 2002; BRAGA, 2007).

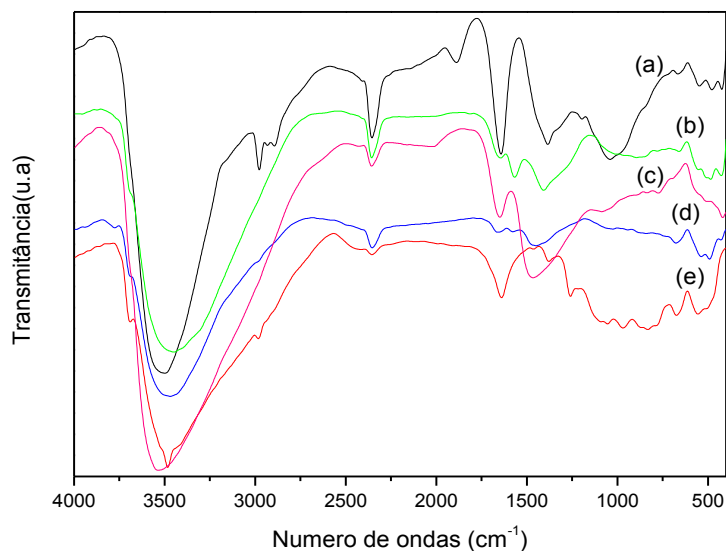


FIGURA 17 – ESPECTROS NO INFRAVERMELHO, NA ÁREA DE INTERESSE PARA DIAGNÓSTICO DAS AMOSTRAS: Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (A); SnO<sub>2</sub> (B); SnO<sub>2</sub>+Nb10% (C), SnO<sub>2</sub>+Nb5% (D), SnO<sub>2</sub>+Nb1% (E).

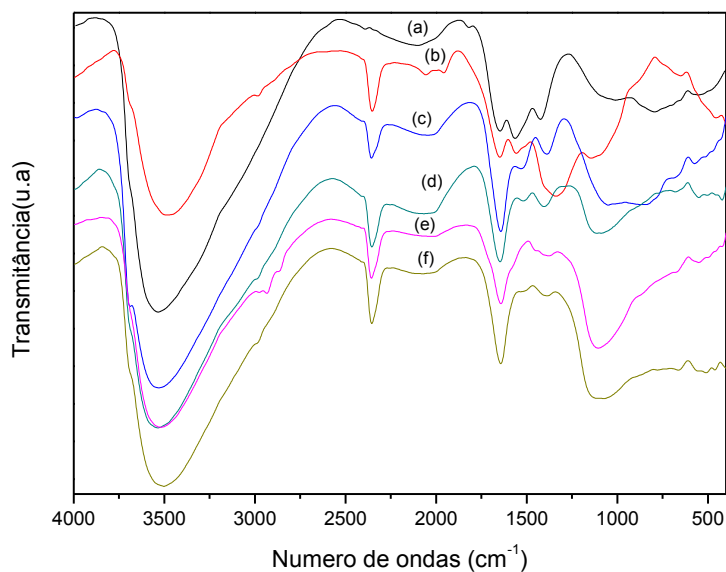


FIGURA 18– ESPECTROS NO INFRAVERMELHO, NA ÁREA DE INTERESSE PARA DIAGNÓSTICO DAS AMOSTRAS: ARGILA CALCINADA (A); ARGILA + Nb (B); ARGILA +SnO<sub>2</sub> (C), ARGILA+SnO<sub>2</sub>+Nb1% (D), ARGILA+SnO<sub>2</sub>+Nb5% (E) E ARGILA+SnO<sub>2</sub>+Nb10%(F).

Os modos vibracionais se encontram de acordo com os dados obtidos na literatura, identificando que as vibrações encontradas estão associadas com o SnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e argila calcinada, constando que os dopantes não mostraram modificações consideráveis na sua rede.

### 5.1.2. Espectroscopia Raman

A técnica de caracterização chamada Raman é eficaz porque concede informações estruturais das amostras amorfas ou de baixa cristalinidade (Korosi *et al.*, 2004). As bandas identificadas das amostras da argila natural e da argila ativada apresentam fluorescência, o que limita essa técnica de caracterização. Essa limitação pode ser devido a impurezas que se encontram presentes na amostra ou característica própria do material como mostra a Figura 19.

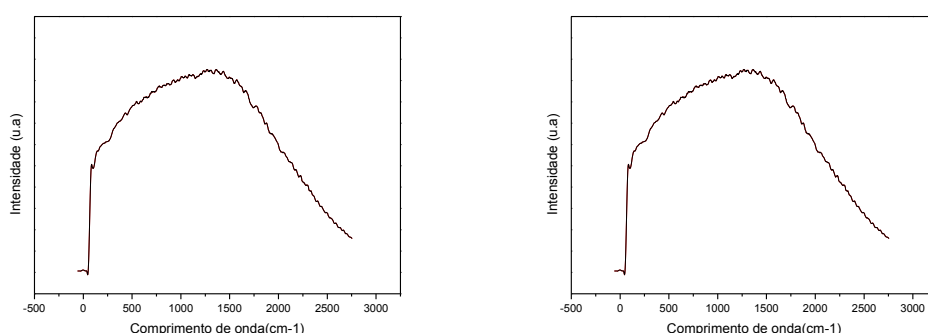


FIGURA 19 – ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: ARGILA NATURAL (ESQUERDA) E ARGILA ATIVADA (DIREITA).

Segundo Fernandes (2011) essa característica de radiação de fluorescência sobrepõe a difusão do Raman, onde apresenta uma radiação com sinal de fluxo contínuo, variável e com características pouco definida, fazendo com que dificulte a leitura do material no equipamento. Ao fazer comparação da mesma amostra com o infravermelho, observou-se que a fluorescência é máxima entre os comprimentos de onda de 200 nm a 600 nm.



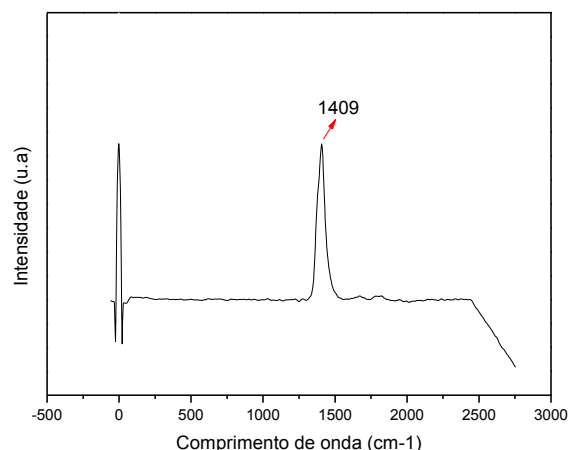


FIGURA 20 – ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: ARGILA CALCINADA.

O gráfico da argila calcinada (Figura 20) identifica que quando argila passa pela metodologia e pelo processo de calcinação apresenta outro perfil em comparação a Figura 19. Ela apresentou apenas um pico primordial que é 1409  $\text{cm}^{-1}$  referente ao ânion nitrato de acordo com Marques *et al.* (2004), também no gráfico da Figura 29, podemos perceber o mesmo pico a 1409  $\text{cm}^{-1}$  nas amostras Argila+ $\text{SnO}_2$ +Nb(1%) e Argila+ $\text{SnO}_2$ +Nb(5%), as demais amostras apresentaram apenas uma elevação nessa faixa com alguns deslocamentos.

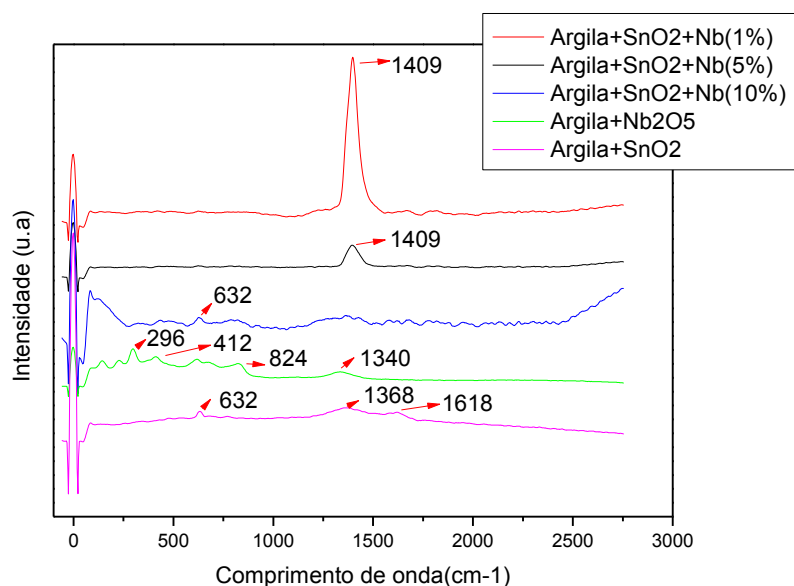


FIGURA 21 – ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: ARGILAS E SEUS DOPANTES.

Abello *et al.* (1998) e Mendes *et al.* (2012) identificaram os picos vibracionais das ligações de Sn-O característico do material SnO<sub>2</sub> na faixa de 631-638 cm<sup>-1</sup>. Podendo ser observado nas Figuras 20, 21 e 22. Esse intervalo corresponde a simetria (A<sub>1g</sub>). As amostras da Figura 21 apresentam os espectros de Raman dos catalisadores suportados sobre a argila em suas diferentes concentrações, percebeu-se ainda o fenômeno de fluorescência, onde, mascarou-se o espectro do dióxido de estanho SnO<sub>2</sub> na faixa de 632 cm<sup>-1</sup> nas amostras Argila+SnO<sub>2</sub>+Nb(1%) e Argila+SnO<sub>2</sub>+Nb(5%).

As identificação dos espectros no Raman entre a região de 500-700 cm<sup>-1</sup>, está relacionada com a presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o qual apresenta vários polimorfos. Segundo Mazalo (2001) observando Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O amorfo expressa uma banda forte e larga centrada em uma faixa de 650 cm<sup>-1</sup>, sendo atribuída aos modos vibracionais do estiramento simétrico dos vários poliedros de nióbio.

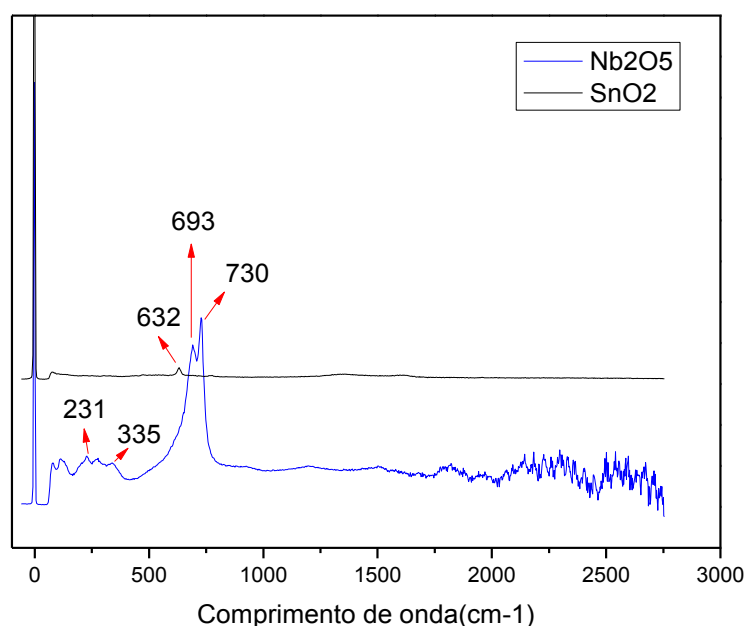


FIGURA 22– ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: DIOXIDO DE ESTANHO E OXIDO DE NIOBIO.

As bandas nas regiões de  $200\text{ cm}^{-1}$  a  $300\text{ cm}^{-1}$ , como mostra a Figura 21, 22 e 23 são analisadas na fase  $[\delta(\text{TT})\text{-Nb}_2\text{O}_5]$  e são atribuídas ao modo  $[(\text{Nb-O-Nb})]$ . Na Figura 23, identifica-se uma leve alteração em  $900\text{ cm}^{-1}$ , devido a pouca quantidade de sítios da superfície  $\text{Nb=O}$ . Segundo Mazalo (2001) as bandas se encontram na região de  $500\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  é a fase  $\alpha(\text{H})\text{-Nb}_2\text{O}_5$ , se encontram levemente distorcidas e as bandas em  $997\text{ cm}^{-1}$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  os modos vibracionais  $[\nu_s(\text{Nb=O})]$  e  $[\nu_{as}(\text{Nb=O})]$ .

Uma constatação de fase  $\alpha(\text{H})\text{-Nb}_2\text{O}_5$  é as bandas  $128\text{ cm}^{-1}$  e  $221\text{ cm}^{-1}$ , o qual se observa o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com maior grau de ordenamento, portanto sendo atribuídos aos modos externos da rede. Essa forte relação também contribui na metodologia que tem dependência ao tratamento térmico. No caso, do tratamento térmico vem influenciar na ordem da ligação e no grau de ordenamento  $\text{NbO}_6$ , do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , podendo ser obtidas várias estruturas com diversos graus de ordenamento.

Wachs *et al.* (2003), Wachs e Jehng (1993) identificaram que as bandas na faixa de  $263\text{ cm}^{-1}$  corresponde a deformação da ligação  $\text{Nb-O-Nb}$  e  $310\text{ cm}^{-1}$  a deformação da ligação  $\text{O-Nb-O}$ . De acordo com Mendes *et al.* (2012) os modos vibracionais  $469\text{ cm}^{-1}$  como mostra a Figura abaixo é respectivo as contrações e expansões de do dióxido de estanho  $\text{A}_{2g}$ .

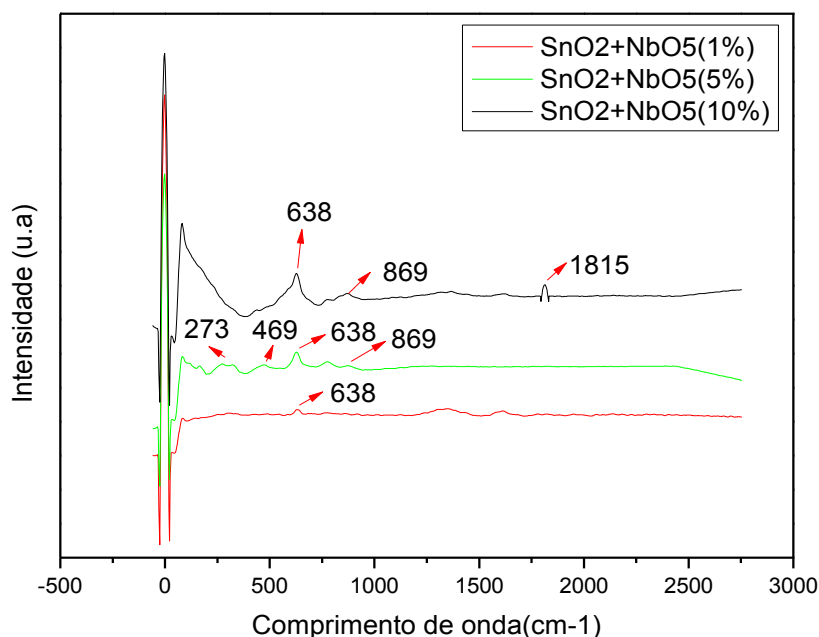


FIGURA 23– ESPECTROSCOPIA DO RAMAN: DIOXIDO DE ESTANHO E DOPAGEM COM NIOBIO

Nesta análise de Raman identificou-se um melhor perfil da fase do Níbio, podendo ser observado em várias bandas. O que foi levado em consideração a grande relevância de identificar e verificar os diversos tipos de dopantes, e como se caracterizam em diferentes formas estruturais.

### 5.1.3 Fisissorção de Nitrogênio

Os dados obtidos a partir da adsorção e dessorção de gases são referentes à área superficial específica da argila, dos metais puros e como dopantes. Esse método aplicado para análise é de fundamental importância porque justifica as características textuais, por apresentarem diversos fatores, que se levam em consideração a composição mineralógica, as condições de formação e de decomposição desses sólidos no ambiente e por fim as propriedades características do metal (SANTOS, 1975).

A Tabela 4 abaixo apresenta os seguintes dados: as áreas superficiais específicas ( $S_{BET}$ ), volume do poro e o raio( $A$ ), tanto das argilas e suas dopagens com os metais, como também os metais estanho e níbio puro. Os resultados

mostram que não existe homogeneidade depois que passa pelo processo químico de ativação e pelo método de precursores poliméricos seguido pela calcinação.

TABELA 4 – ANÁLISE DE FISSORÇÃO DE NITROGÊNIO.

Amostras	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2/\text{g})$	Volume do poro (cc/g)	Raio (Angstrom)
Argila natural	83,53	0,09339	21,84
Argila ativada	155,2	0,172	21,65
Argila calcinada	74,18	0,7686	219,2
Argila+ $\text{SnO}_2$	59,74	0,4252	140,3
Argila+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$	14,68	0,06099	80,23
Argila+ $\text{SnO}_2$ + Nb(1%)	51,37	0,1655	63,12
Argila+ $\text{SnO}_2$ + Nb(5%)	47,1	0,1367	56,88
Argila + $\text{SnO}_2$ +Nb(10%)	27,64	0,1057	73,71
$\text{SnO}_2$ + Nb(1%)	17,56	0,1017	112,5
$\text{SnO}_2$ + Nb(5%)	15,2	0,1047	131,9
$\text{SnO}_2$ + Nb(10%)	10,58	0,1663	331,5
$\text{SnO}_2$	24,59	0,2805	221,8
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	32	0,1592	96,5

No caso da argila “in natura” que possui área superficial específica de  $83,53 \text{ m}^2/\text{g}$  após a ativação com o ácido nítrico (3 mol/L) houve um aumento da área superficial que passou para  $155,2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Figueiredo (2010) equivale ao  $S_{\text{BET}}$   $84,53 \text{ m}^2/\text{g}$  “in natura” e  $117,60 \text{ m}^2/\text{g}$  mostrando que houve um aumento de área superficial de  $37,6 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Esse aumento se justifica conforme a literatura, onde depende diretamente da natureza do ácido e da temperatura de ativação, Figueiredo (2010) que utilizou o ácido clorídrico e no trabalho desenvolvido, o ácido nítrico. Portanto, julga-se que de acordo com o aumento do grau de lixiviação do alumínio das estruturas dos argilominerais calcinados, obtém-se um aumento da porosidade a qual contribui diretamente maior área superficial específica (ZATTA, 2010).

A argila depois de calcinada a 700 °C e filtrada apresentou uma redução pela metade, no qual se obteve uma área superficial específica apenas de 74,18 m<sup>2</sup>/g. Segundo Cessa *et al.* (2009) o aumento da temperatura no degasamento, se relaciona na formação dos óxidos.

O dióxido de estanho puro apresentou a área superficial específica de 24 m<sup>2</sup>/g, enquanto com a argila e o SnO<sub>2</sub> 59,74 m<sup>2</sup>/g, diminuindo o tamanho e comparada S<sub>BET</sub> da argila que se encontra sem a dopagem que é de 74,18 m<sup>2</sup>/g. Hassanzadeh *et al.* (2008) obteve como valor de área superficial 23 m<sup>2</sup>/g e 33 m<sup>2</sup>/g com temperatura de calcinação a 600 °C para o dióxido de estanho. Já Krivetsky *et al.* (2010) apresentou quando calcinado a 300 °C uma área de 65 m<sup>2</sup>/g e a 700 °C área superficial específica de 15 m<sup>2</sup>/g, onde houve uma variação de 9,59 m<sup>2</sup>/g em relação comparativa ao dióxido de estanho a mesma temperatura de calcinação a 700 °C.

No caso do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> que apresentou 32 m<sup>2</sup>/g a 700 °C, comparado com o trabalho de Steffens *et al.* (2014), ocorre variações de área superficial a medida que muda-se a temperatura. Eles observaram que na temperatura 200 °C a área era de 158,81 m<sup>2</sup>/g, a 300 °C de 147,63 m<sup>2</sup>/g, a 400 °C de 130,90 m<sup>2</sup>/g, a 500 °C de 98,09 m<sup>2</sup>/g e pôr fim a 600 °C de 17,40 m<sup>2</sup>/g. Constatou-se que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre uma diminuição na área superficial sendo indiretamente proporcionais e não possuindo uma linearidade. Na amostra em que a argila é dopada com apenas nióbio a área específica foi de 14,68 m<sup>2</sup>/g o que gerou uma grande diminuição da área superficial chegando a ser 5 vezes menor que a argila calcinada que foi 74,18 m<sup>2</sup>/g.

Observou-se que tanto nas amostras que contém argila como apenas na cassiterita que é a estrutura formada pelo dióxido de estanho. Os resultados estão de acordo com a Tabela 4, confirmando que com o aumento da dopagem do nióbio a uma diminuição na área superficial específica. Porém, no caso do Weber *et al.* (2000) obtiveram os seguintes dados a temperatura de calcinação de 600 °C segundo a Tabela 5, onde o nióbio fez com que ocorresse uma inibição do crescimento da partículas.

TABELA 5 – ÁREA SUPERFICIAL ESPECIFICADA ADAPTADA.

Código da Amostra	S <sub>(BET)</sub> (m <sup>2</sup> /g)
SnO <sub>2</sub>	29,4
SnO <sub>2</sub> +0,1% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	29,5
SnO <sub>2</sub> +1% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	38,9
SnO <sub>2</sub> +5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	71,7

FONTE: WEBER *et al.*,2000.

Encontram-se em anexo as demais figuras das isotermas de adsorção-dessorção dos materiais. Nelas podemos observar que à medida que para baixos valores de pressão ( $P/P_0$ ) o volume do gás adsorvido não parte do zero. Porém, no caso de dessorção a Argila calcinada (Figura 24) apresentou valor menor que zero. A justificativa para essa amostra apresentar esse perfil é que ela foi calcinada a 700 °C e por não possuir nenhum dopante, o solo torna-se óxido, realçando uma elevada capacidade de adsorção-dessorção do fosfato em solos, comprovado pela análise do EDS (CURI *et al.*,2015).

O que caracteriza a presença de microporos é o aumento brusco no volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativa, como podemos observar na Figura 24 se constata na análise desse perfil. O perfil cinético das reações de adsorção-dessorção é relacionado ao Si que segundo McKegue e Cline (1963) diversos solos são capazes de adsorver silício.

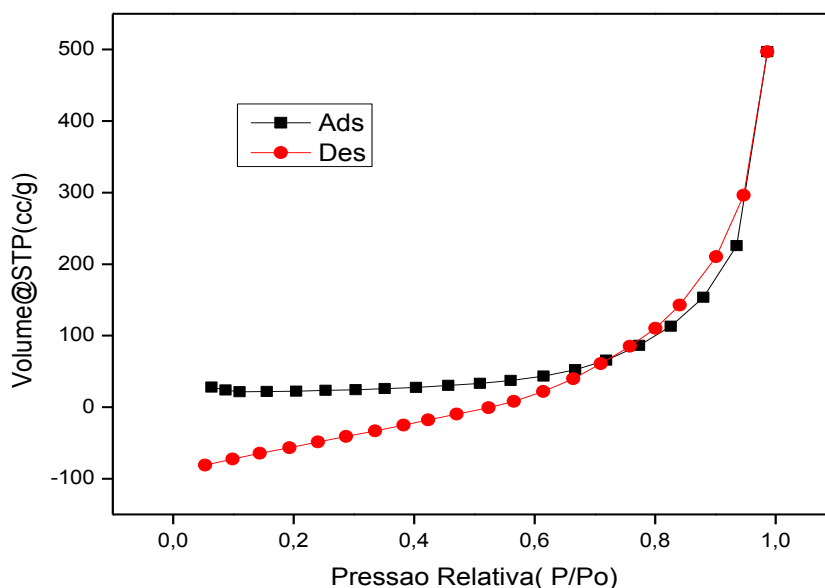


FIGURA 24– ISOTERMA DE ADSORÇÃO DA ARGILA CALCINADA.

Constata que à medida que acrescenta  $\text{SnO}_2$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas argilas a sua área superficial específica diminui. Os dados obtidos para os valores de área superficial especificam e estão condizentes na literatura.

#### 5.1.4. Espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS)

As análises químicas obtidas das argilas e dos metais, ambos em seus estados naturais têm como objetivo identificar quais os elementos químicos que estão presentes nesses materiais. Na identificação destes sólidos podemos comprovar os dados da composição do solo (argila) e dos metais como dopante. Com este propósito, seguem abaixo os resultados.

Segundo Figueiredo (2010) a argila utilizada que é a Argila natural apresenta as seguintes composições químicas (% peso) de:  $\text{SiO}_2$  (10,56%);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1,12%);  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (68,52%);  $\text{MgO}$  (-);  $\text{CaO}$  (3,23%);  $\text{K}_2\text{O}$  (5,84%);  $\text{Na}_2\text{O}$  (-);  $\text{TiO}_2$  (6,20%);  $\text{ZrO}_2$  (2,02%) e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (9,43%). Essa análise foi feita pela metodologia de Fluorescência. Onde o resultado aborda que essa argila chama bastante atenção, devido à mesma possuir altas concentrações em relação às



demais argilas por possuir titânio e zircônia. Esses elementos químicos são muito úteis para a aplicação na catálise, sendo assim uma argila promissora.

No caso da comparação da Argila Natural conforme a Tabela 6 com as análises de Figueiredo (2010) podemos observar que apresentou os elementos químicos na sua composição: silício, alumínio, ferro, cálcio e potássio. Porém, não apresentou o titânio e o zircônia, sendo ainda apresentado 0,34% de magnésio.

Nos resultados do experimento realizado neste trabalho, observou-se que a relação entre argila natural e a ativada foi o desaparecimento do elemento químico cálcio. Com esse resultado mostra que a ativação ácida reduz os teores de metais presentes, entre eles: magnésio, alumínio e ferro. Percebe-se ainda que houve um aumento significativo da sílica em relação ao alumínio. Justifica-se esse acontecimento devido à amorfização da sílica que é causada pelo ataque ácido com a redução do teor de alumínio, causado pela destruição da camada octaédrica do argilomineral.

Com a argila calcinada houve o aparecimento de mais elementos químicos como o sódio e fósforo, devido à formação de óxidos. Segundo Foletto *et al.* (2001) o desaparecimento e o surgimento de novos metais se dá ao tratamento ácido correspondente aos cátions trocáveis. Com destaque ao potássio que permanece nas amostras ativadas por causa das impurezas como o ortoclasio que é insolúvel em soluções ácidas e sendo calcinadas tornam-se óxidos.

TABELA 6– COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS S/ DOPAGEM.

	Argila Natural	Argila Ativada	Argila calcinada
Carbono	72,22%	70,68%	-
Oxigênio	13,64%	16,35%	23,05%
Silício	7,69%	8,04%	2,93%
Magnésio	0,34%	0,21%	1,56%
Alumínio	2,89%	2,25%	33,82%
Potássio	0,48%	0,54%	2,20%
Cálcio	0,25%	-	1,59%
Ferro	2,48%	1,93%	29,22%

Sódio	-	-	4,8%
Fósforo	-	-	0,83%

TABELA 7– COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS ARGILAS C/ DOPAGEM.

	Argila+ SnO <sub>2</sub>	Argila+ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Argila+SnO <sub>2</sub> + Nb(1%)	Argila+SnO <sub>2</sub> + Nb(5%)	Argila+SnO <sub>2</sub> + +Nb(10%)
Carbono	-	-	-	25,69%	-
Oxigênio	29,02%	21,95%	35,93%	25,70%	29,59%
Silício	-	5,58%	1,18%	0,56%	1,15%
Magnésio	-	0,89%	-	-	0,52%
Alumínio	0,85%	25,07%	5,28%	1,99%	3,97%
Potássio	-	5,67%	-	-	-
Cálcio	-	-	-	2,67%	3,72%
Ferro	1,12%	22,67%	3,76%	-	-
Nióbio	-	15,26%	0,89%	1,01%	3,79%
Estanho	69,01%	-	52,98%	42,38%	57,26%
Sódio	-	2,91%	-	-	-

TABELA 8 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS METAIS.

Código das Amostras	Oxigênio	Estanho	Nióbio
SnO <sub>2</sub>	21,64%	78,36%	-
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	26,71%	-	73,86%
SnO <sub>2</sub> +1% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,74%	90,83%	1,43%
SnO <sub>2</sub> +5% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,60%	91,91%	3,49%
SnO <sub>2</sub> +10% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,82%	88,54%	3,64%

Foi feita a quantificação no FRX no trabalho de Silva *et al.* (2014), observou-se que a porcentagem bruta de óxidos nas amostras evidência que elas exibem diferentes taxas de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Essa análise é de fundamental importância porque influi diretamente os átomos de alumínio na questão da basicidade do catalisador.

A amostra a argila calcinada foi que obteve a maior quantidade de Alumínio como apresentada na Tabela 6, sendo de 33,82% de Alumínio, apenas 2,93% para o silício e maior quantidade de Ferro que foi de 29,22%, esta quantidade de Ferro é identificada como característica ácida. A argila com maior quantidade de Silício foi a argila ativada com 8,04%. Na Figura 25, identifica-se a variação de tonalidade das amostras: argila natural (esquerda), argila ativada(meio) e argila calcinada (direita).

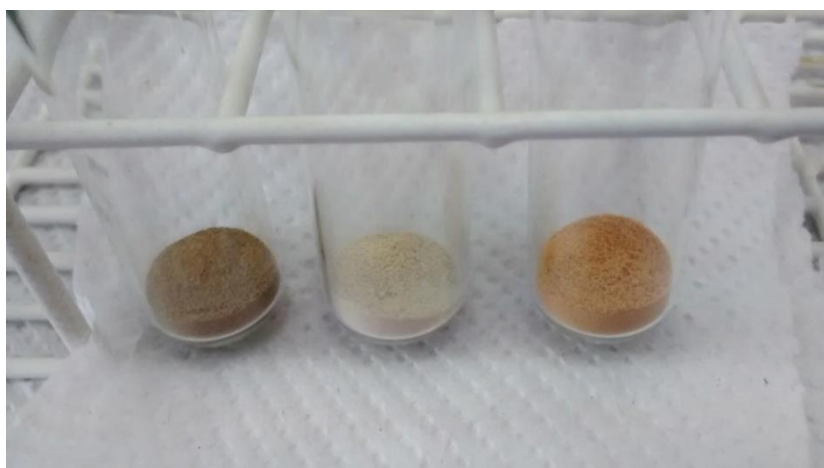


FIGURA 25– IMAGEM DAS ARGILAS: ARGILA NATURAL (ESQUERDA), ARGILA ATIVADA(MEIO) E ARGILA CALCINADA (DIREITA).

Ainda na amostra argila calcinada a proporção elevada de Si é baixa de alumínio, mostra que a amostra contém razões fracas de caulinita (DONDI *et al.*, 2001). No caso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  produzido após as calcinações das amostras levaram a tonalidade da cor de barro escuro cru (ALVISET, 1994), como mostra evidentemente a maiores concentração de Ferro na Tabela 6 e Tabela 7, no caso a argila Argila calcinada (29,22%) e Argila+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (22,67%), podendo ser identificadas na Figura 26 (a)(tubo 3- Argila calcinada) e na Figura 26 (b) (tubo 7- Argila+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

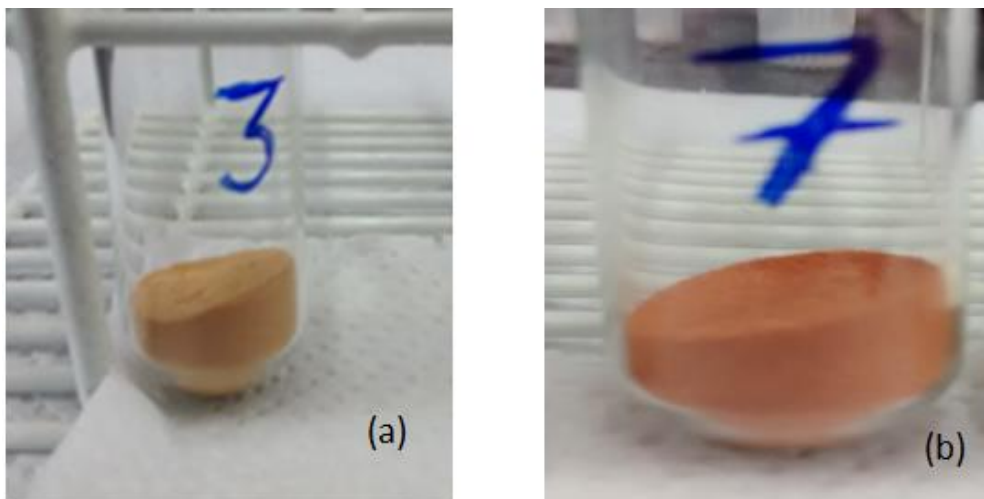


FIGURA 26 – IMAGEM DAS ARGILAS: ARGILA CALCINADA (A) E ARGILA+ $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (B).

Ocorre diferentes tonalidades, mas como mostra na Figura 27, a medida em que se diminuiu a quantidade de ferro a tonalidade se altera, tornando-se mais claras. Como exemplo também as amostras nos tubos 8 e 4, respectivamente: Argila+ $\text{SnO}_2$  (1,12% de Ferro) e Argila+  $\text{SnO}_2$  +  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1%) obteve 3,76% de ferro pela análise.

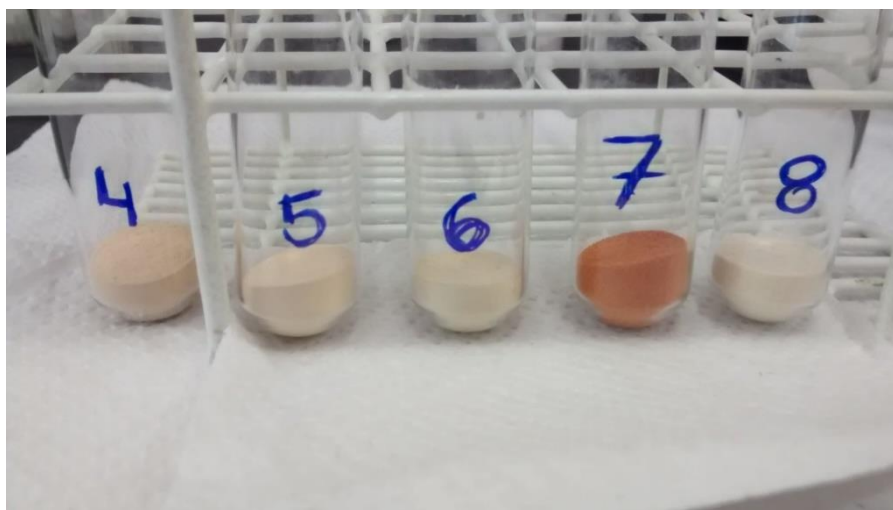


FIGURA 27 – ARGILAS DOPADAS COM ESTANHO E/OU NIOBIO.

Os tubos acima são identificados pelas numerações de acordo com a legenda abaixo:

TABELA 9 – TUBOS DAS AMOSTRAS DE ARGILA DOPADA.

Amostras	Tubos
Argila+SnO <sub>2</sub> +1%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 4
Argila+SnO <sub>2</sub> +5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 5
Argila+SnO <sub>2</sub> +10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 6
Argila+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 7
Argila+SnO <sub>2</sub>	Tubo 8

As amostras com apenas os metais apresentaram tonalidade branca mesmo com a adição do dopante, como mostra a Figura 28. Na sua caracterização a medida em que o dopante a base de Níbio aumenta, aumenta na sua composição química como indicado na Tabela 6.

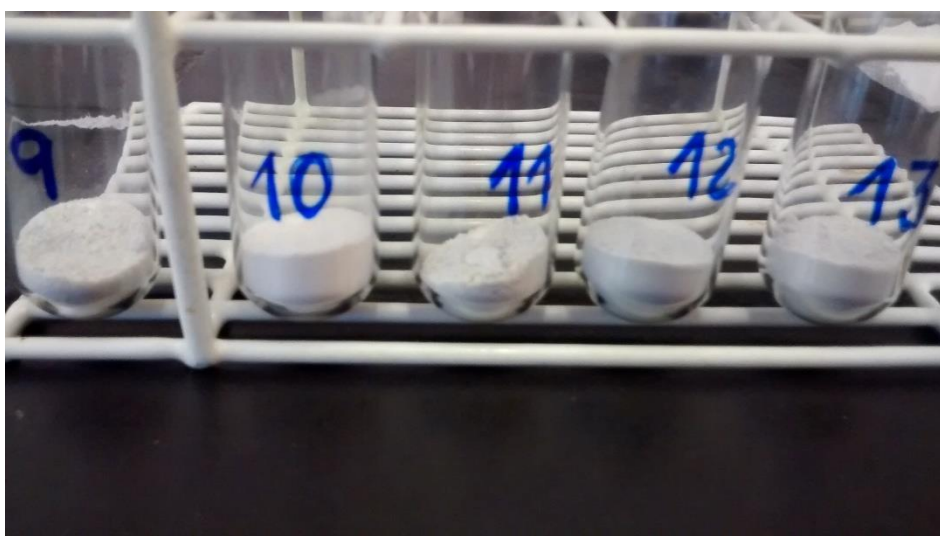


FIGURA 28 – METAIS: ESTANHO E NIOBIO..

Legenda dos tubos acima:

TABELA 10– AMOSTRAS DOS METAIS: ESTANHO E NÍOBIO.

Amostras	Tubos
SnO <sub>2</sub>	Tubo 9
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 10
SnO <sub>2</sub> +1%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 11
SnO <sub>2</sub> +5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 12
SnO <sub>2</sub> +10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Tubo 13

### 5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias abaixo foram obtidas através do MEV onde se pode observar que as argilas em seu estado natural e ativada (Figura 29) apresentaram mesma morfologia dos cristais, porém, observa-se os levemente cristais característico em relação à argila ativada, confirmando o que se evidência na literatura (SANTOS, 1975).

Segundo Zatta (2010) ao se observar a morfologia existente do precursor, a modificação encontra-se na agregação em blocos maciços dos cristais, em consequência a ativação, contribuindo para uma maior área superficial como visto na análise do BET.

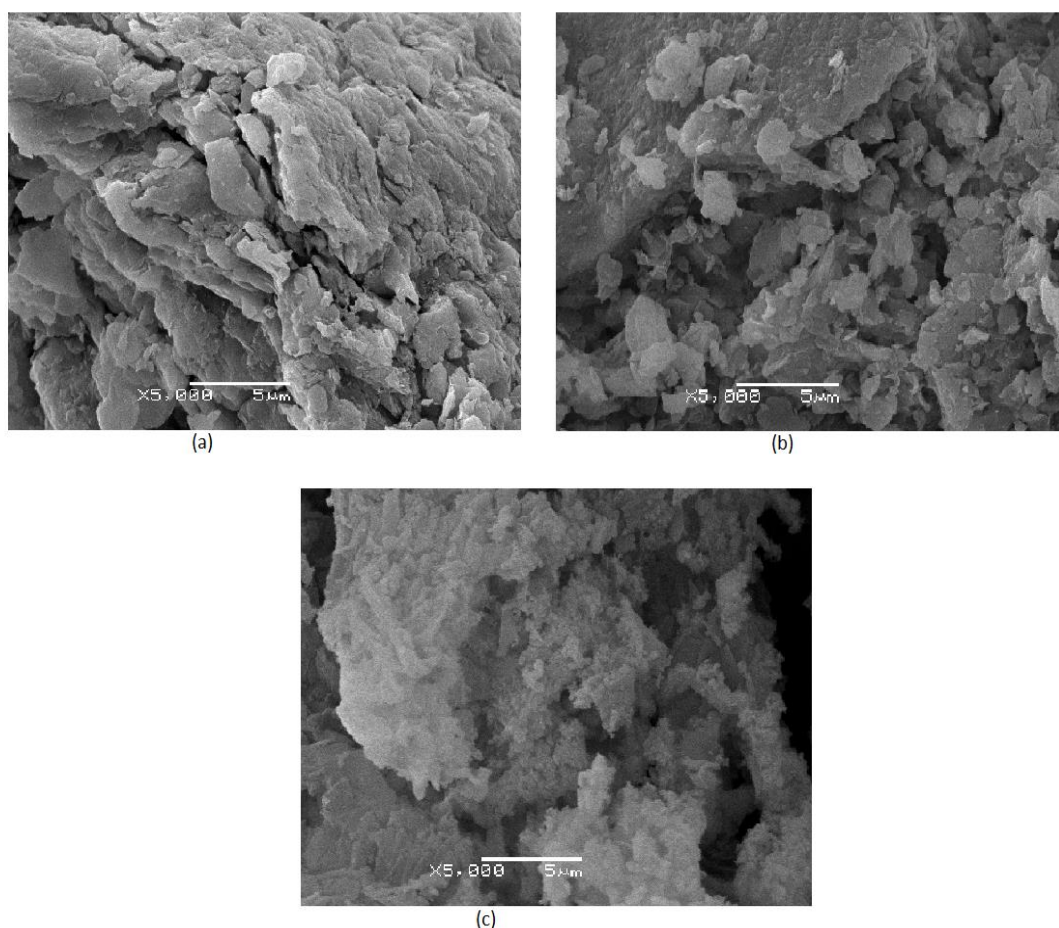


FIGURA 29 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR MEIO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: (A) ARGILA NATURAL, (B) ARGILA ATIVADA E (C) ARGILA CALCINADA..

Após o processo de calcinação notou-se a formação de um filme sobre a superfície da argila Figura 29 (c). Contrastes são mostrados nas Figuras



38 e 39 que contém as argilas como suporte, que podem está associados aos dopantes.

Na Figura 30, as amostras se encontram dopadas e na medida em que se aumentou a dopagem ocorreu a formação de cristais.

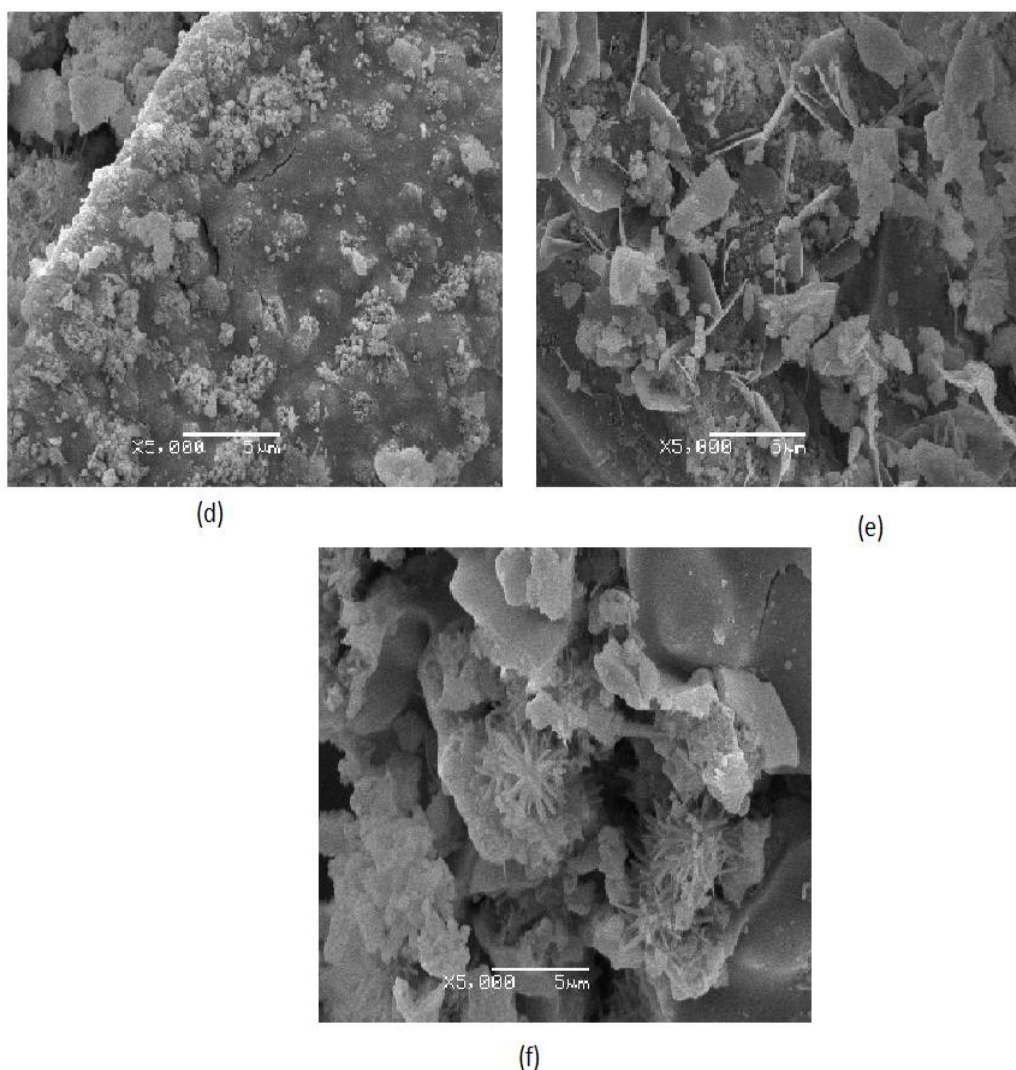


FIGURA 30 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (D) ARGILA +  $\text{SnO}_2$ +Nb1%, (B) ARGILA + $\text{SnO}_2$ +Nb5% E (C) ARGILA +  $\text{SnO}_2$ +Nb10%

Houve enorme diferença quanto à área superficial entre a Argila dopada apenas com o nióbio e a com estanho, tendo uma variação de 14,68  $\text{m}^2/\text{g}$  e 59,74  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Isso mostra que houve aglomeração das partículas de argila, diminuindo a área superficial Figuras 31 a 33.

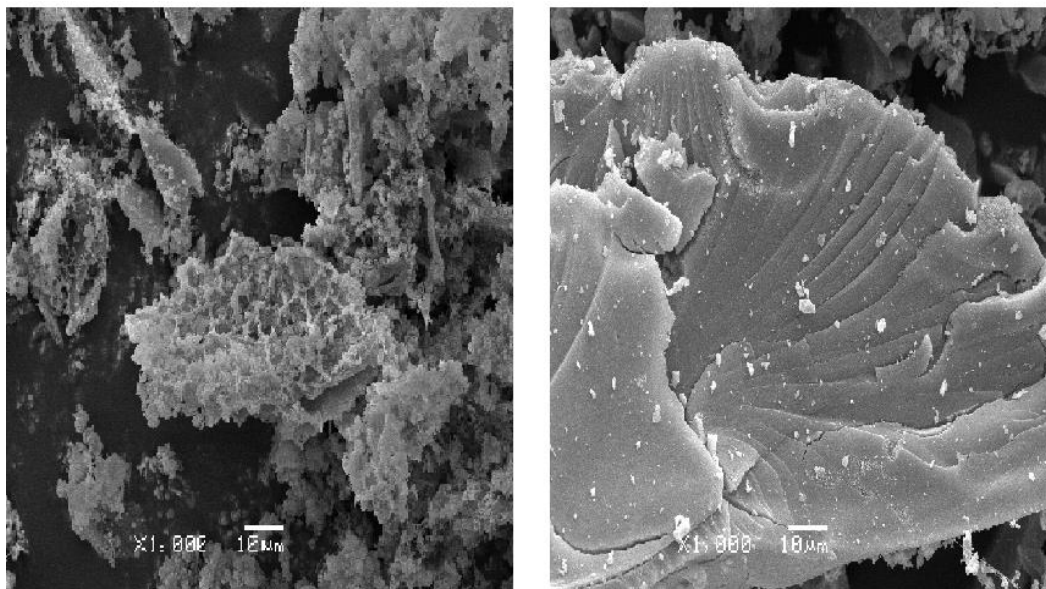


FIGURA 31 – IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (ESQUERDA) ARGILA+Nb E (DIREITA) ARGILA +  $\text{SnO}_2$ .

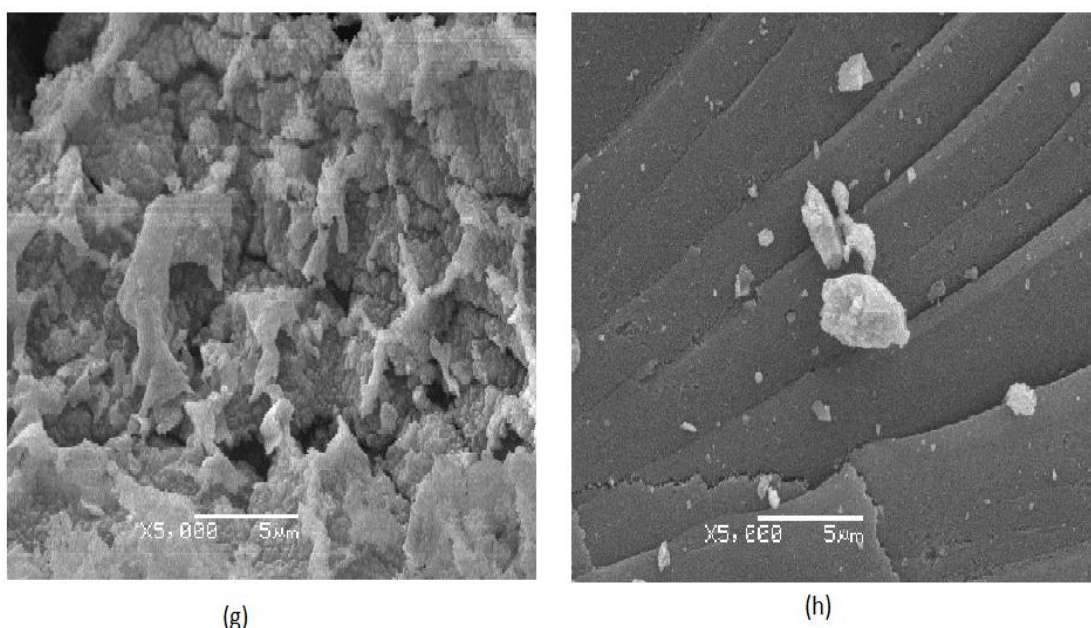


FIGURA 32– IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (G) ARGILA+Nb E (H) ARGILA +  $\text{SnO}_2$ .

Como o dopante agora se torna apenas o Nióbio suportado no Estanho, observa-se claramente a evidência desse metal sendo o metal mais pesado, se encontrando em uma tonalidade mais escura. Onde também houve alteração na concentração desses metais, como mostrado na análise do EDS (Figura 32).



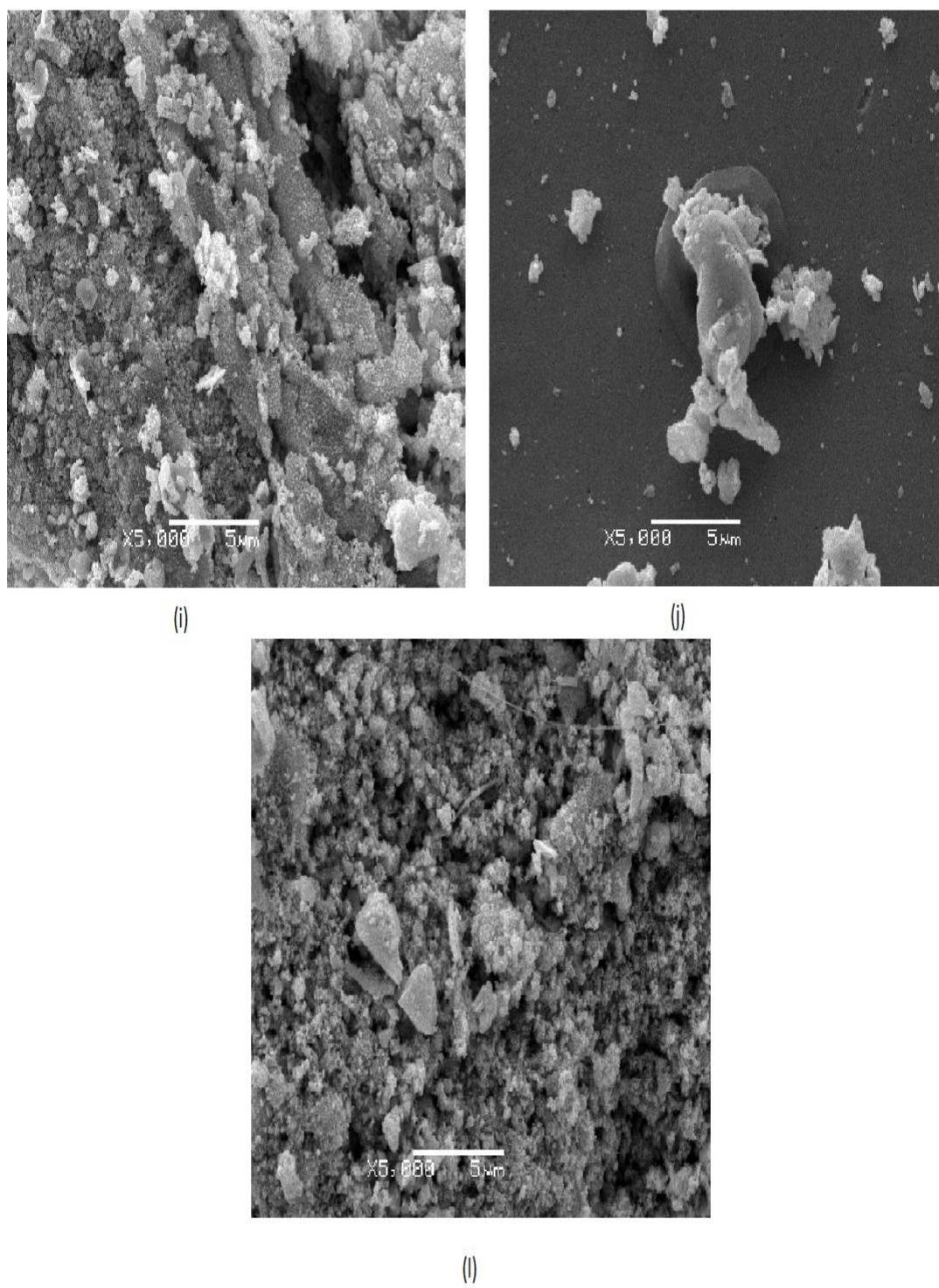


FIGURA 33– IMAGENS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA: (I)  $\text{SnO}_2+\text{Nb}1\%$ ; (I)  $\text{SnO}_2+\text{Nb}5\%$  (I)  $\text{SnO}_2+\text{Nb}10\%$ .

### 5.1.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica utilizada nas amostras foi a análise termogravimétrica TGA, onde foi avaliada a relação de perda de massa (%) em função da temperatura (°C) e a estabilidade térmica das amostras.

TABELA 11 – ANÁLISE TERMOGRAVIMETRICA DAS AMOSTRAS.

Amostras	Perda de massa
Argila Natural	12,47%
Argila Ativada	12,85%
Argila calcinada	18,03%
Argila+SnO <sub>2</sub>	5,23%
Argila+SnO <sub>2</sub> +1%Nb	4,73%
Argila+SnO <sub>2</sub> +5%Nb	4,47%
Argila+SnO <sub>2</sub> +10%Nb	5,01%
Argila+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5,69%
SnO <sub>2</sub>	2,38%
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,43%
SnO <sub>2</sub> +1%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,34%
SnO <sub>2</sub> +5%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,19%
SnO <sub>2</sub> +10%Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,22%

As argilas sem dopagem foram as que obtiveram maior perda de massa, conforme apresentado na Tabela 11. Tendo a argila calcinada (Figura 34) a maior perda que é de 18,03%, porém, com apenas a perda de 3,4% a temperatura de 160 °C. Já argila ativada (Figura 35) obteve a maior perda de massa até a temperatura de 160 °C sendo caracterizada perda de água que foi de 6,74% enquanto sua perda total de massa foi de 12,85%.

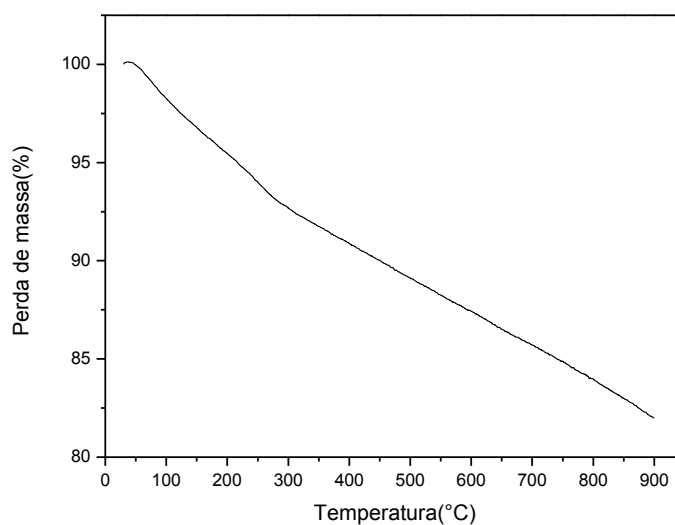


FIGURA 34– ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA CALCINADA.

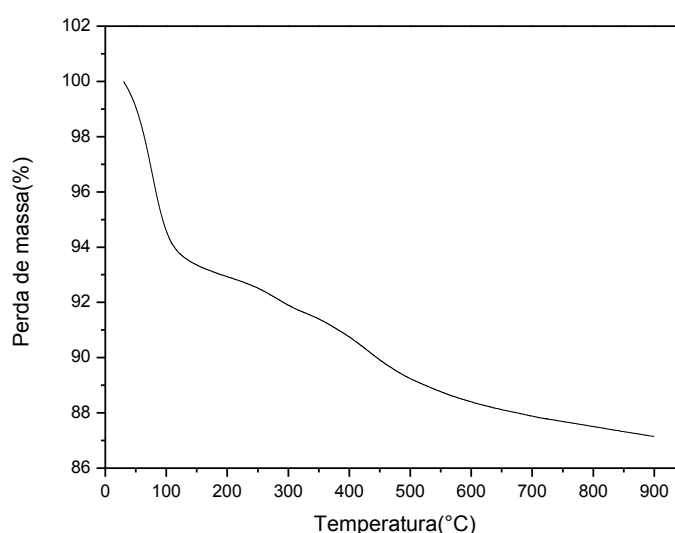


FIGURA 35– ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA ATIVADA.

Até os 160 °C podemos perceber a perda de massa devido às moléculas de água intralamelar e na superfície. A partir daí começa a perda de massa que se encontra relacionada à matéria orgânica. E acima de 580°C identifica-se a perda atribuída a desidroxilação dos hidróxidos de alumínio, modificando a rede cristalina do material inorgânico (FIGUEIREDO, 2010; SALES, 2009).

A perda de massa ainda é maior nas amostras que possuem argila como suporte para o metal, sendo a argila dopada com o nióbio (Figura 35) a

maior perda que é de 5,69% e a menor foi o óxido de estanho puro, obtendo apenas 2,58% (Figura 37). Sendo que todas as amostras que contém o metaapresentam menos de 1% de perda de massa até os 160 °C, as demais análises se encontram em anexo.

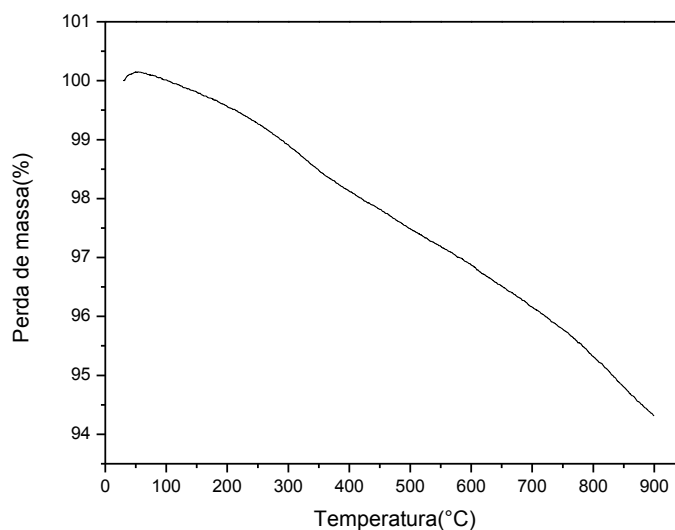


FIGURA 36– ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA + OXIDO DE NIOBIO.

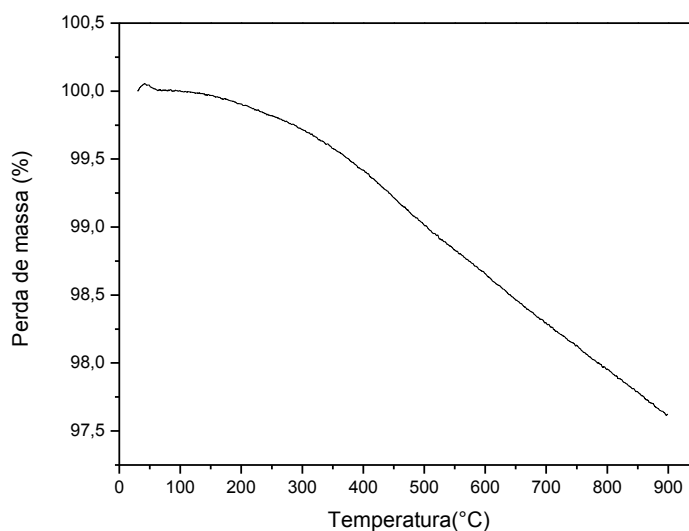


FIGURA 37– ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DA ARGILA +DIOXIDO DE ESTANHO.

No caso das amostras que possuem o óxido de estanho na sua composição mantem-se com a perda de massa inferior a 5,5%, tendo uma boa estabilidade térmica a altas temperaturas. Com o perfil da amostra na análise

termogravimétrica TGA pode se observar que com a elevação da temperatura de tratamento até 550 °C a um aumento de acidez, porém, ocorre a diminuição dos sítios ácidos com o aumento da temperatura acima de 750 °C, com isso ocorre também a diminuição da área superficial e o crescimento do cristalito (KHDER *et al.*, 2008; KHALAF; MANSOUR; MANDANI, 2011; ALAYA; RABAN, 2012)

A estabilidade térmica do óxido de nióbio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) é termodinamicamente mais estável que os demais óxidos de nióbio estequiometricamente, tendo propriedades físicas e química característica do próprio composto. Sua aplicação é amplamente utilizada devida a sua boa estabilidade a altas temperatura, entre filtros de interferência óptica de alta qualidade, sensores, catalisadores, entre outros (ZHANG *et al.*, 2010; LAI *et al.*, 2005).

Segundo Braga *et al.* (2008) a 100 °C ocorre eliminação da água adsorvida fisicamente e acerca de 300 °C ocorre à decomposição com o precursor dos ligantes de oxalato de nióbio. Mostra-se que com a elevação da temperatura acima de 300 °C acarreta a completa decomposição do oxalato de nióbio para óxido de nióbio, gerando uma perda de massa.

#### 5.1.7 Difração de Raios – X

Os resultados foram obtidos através da análise de Difração de raio-X para as argilas sem ou com dopagem, ambas no seu estado natural, ativada e calcinada como mostra a Figura 38, no sentido de identificar quais os argilominerais presentes qualitativamente na amostra.

Nesta análise do difratograma pode-se observar que a amostra contém partículas de quartzo. A sua presença é notável devido à fração granulométrica utilizada no material partindo da metodologia. Onde, manuseou-se uma peneira de 75  $\mu\text{m}$  para a argila natural e ativada; sendo que ainda nessa faixa o material possui consideravelmente uma grande quantidade de silte (partículas menores de quartzo).

Essa alta quantidade de quartzo facilita na identificação dos planos cristalográficos e dando orientação dos picos, porém, pode mascarar fases

cristalinas do material argiloso (ALBERS et al., 2002). No entanto, os demais picos obtidos foram identificados pela comparação do estado realizado por Figueiredo (2010).

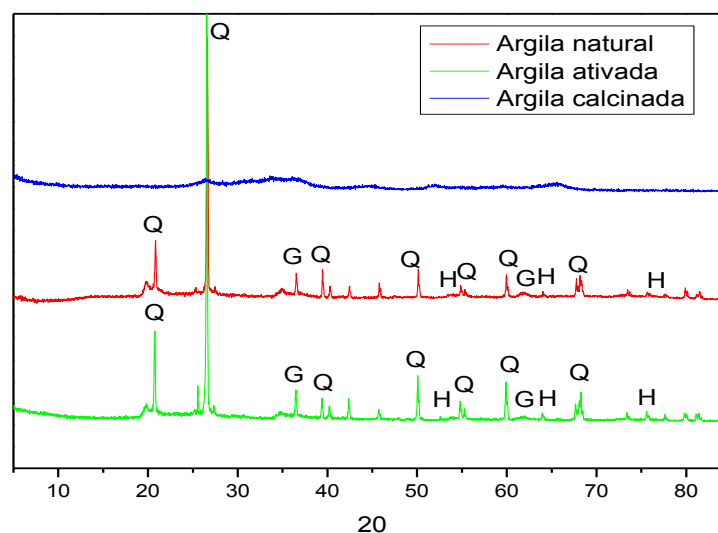


FIGURA 38– DIFATOGRAMAS DE RAIO-X DAS ARGILAS.

Argila natural e a ativada, apresentada na Figura 38, mostram as características semelhantes com os picos da hematita nos pontos: 54° 64° e 75,6°; que são identificadas como aqueles típicos minerais de ferro e a goetita se apresenta nos pontos 36,6° e 61,8°. Justificando a presença desses picos de hematita e goetita significa que ocorreu uma probabilidade de drenagem no solo de formação desta argila, não foi mediana para o processo de transformação dos minerais ferrosos e magnesianos em esmectitas (SANTOS, 1975).

Segundo Vieira *et al.* (2007) além da hematita e goetita essa argila apresentou quartzo como visto na Figura 38, que em certo limite ajuda no comportamento do material, como em relação à porosidade que contribui com a passagem dos gases no processo de combustão prevenindo a contração da massa e reduzindo as falhas do produto final. Outro comportamento relevante para a presença de quartzo é a quantidade de água, fazendo com que o material apresente consistência conforme a etapa de conformação sendo menor em comparação com outras matérias cerâmicas que possuem alta plasticidade.

Essa análise de difração de raios-X ajuda no reconhecimento do material formado em nível de especificação do ambiente geológico. Levando em

consideração o seu perfil e desempenho em relação aos demais sólidos. Onde este fato é de extrema relevância devido às suas aplicações para processos adsortivos, catalíticos, entre outros.

Pode-se observar que após o tratamento ácido a argila natural, ela apresenta uma expansão das camadas de sua estrutura cristalina sem surgimentos de novos picos, mostrando que a ativação química por ácido não estimulou na estrutura cristalina alterações que fossem vistas no DRX.

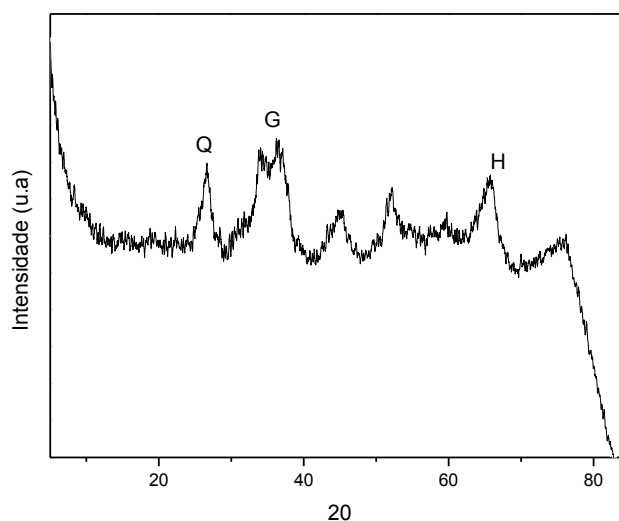


FIGURA 39– DIFATOGRAMA DE RAIOS-X DA ARGILA CALCINADA.

Mostra-se na Figura 39 que existe planos cristalinos apesar de que a argila calcinada apresenta um perfil aparentemente amorfo a 700 °C, observa-se na Figura 38 e 40 que a escala esta diferente devido aos picos de quartzo ser muito mais intenso que na argila natural e na argila ativada, onde se evidenciou também uma maior perda de água como mostra no TGA. Pode-se perceber ainda que alguns picos foram observados, sendo contaminantes da argila calcinada como sílica, a formação desse material é oriunda a base de ferro e outros aluminossilicatos. A técnica de raios-X passa a ser menos importante quando o argilomineral é submetido a tratamento ácido e/ou diferentes condições de temperatura tornando-se amorfos.

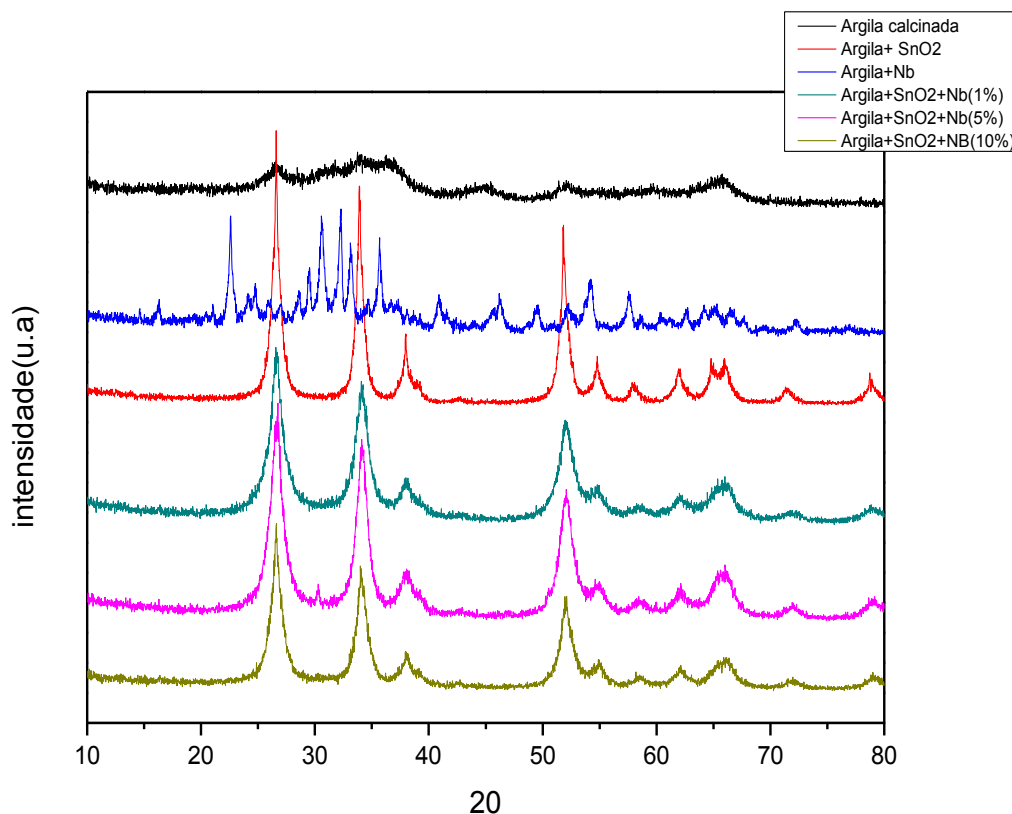


FIGURA 40– DIFATOGRAMA DE RAO-X DAS ARGILAS COM A DOPAGEM.

Os argilominerais apresentam estruturas complexas contendo contaminantes e/ou dopantes que modificam a morfologia do material, assim como os sítios ativos da amostra. Os picos analisados a partir do difratograma de raio -X ( Figura 40) tiveram boas identificações para o metal estanho e o nióbio. Porém, quando ocorreu dopagem com os dois metais apenas a Argila+ SnO<sub>2</sub> +Nb5% apresentou o Nióbio no seu perfil  $d=2,95202 \text{ \AA}$  (Figura 49), as demais apresentaram apenas o SnO<sub>2</sub> de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS n°05-0380.



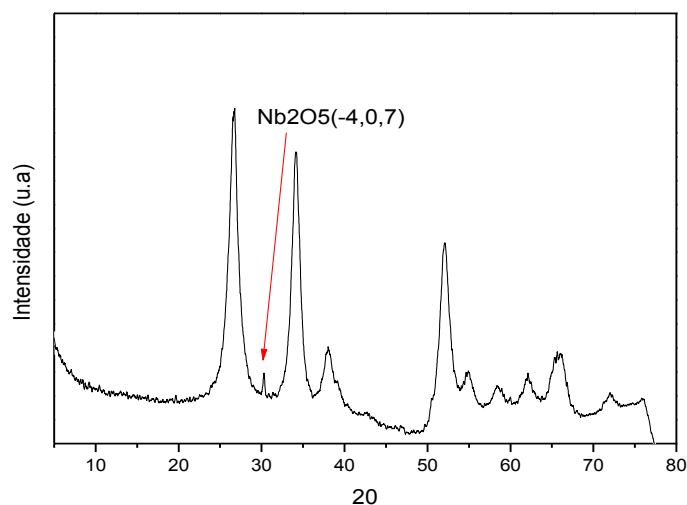


FIGURA 41– DIFATOGRAMA DE RAIOS-X DA ARGILA+ $\text{SnO}_2$ +NB5%.

No difratogramas de raios-X (Figura 41) foi a fase da cassiterita que se apresentou em todas as amostras que possuem estanho como dopante. O método utilizado na impregnação do metal sobre a argila por sua vez promove lixiviação da amostra, gerando destruição da rede cristalina da argila, sendo assim, a melhor percepção da fase cassiterita. As informações identificadas foi na fase cassiterita do  $\text{SnO}_2$  de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS n°41-1445.

Pode-se perceber ainda na Figura 42 que à medida que se aumentou a quantidade de nióbio houve diminuição da intensidade do pico. Justificando que o processo utilizado na metodologia permitiu a modificação na estrutura do suporte catalítico, diminuindo os picos de forma acentuada, gerando alterações importantes na cristalinidade da amostra. Logo, à medida que foi dada a adição de nióbio os picos foram deslocados e a fase da cassiterita apresentou uma relativa dificuldade na sua identificação.

O difratograma de raios-X obtidos apenas pelos metais observou-se perfeitamente a fase cristalina do óxido de estanho e o mais relevante que gerou o esperado que é o aparecimento do nióbio em todas as concentrações de dopagens, algo que só apareceu na amostra Argila+ $\text{SnO}_2$ +Nb(5%) de acordo com a Figura 41.

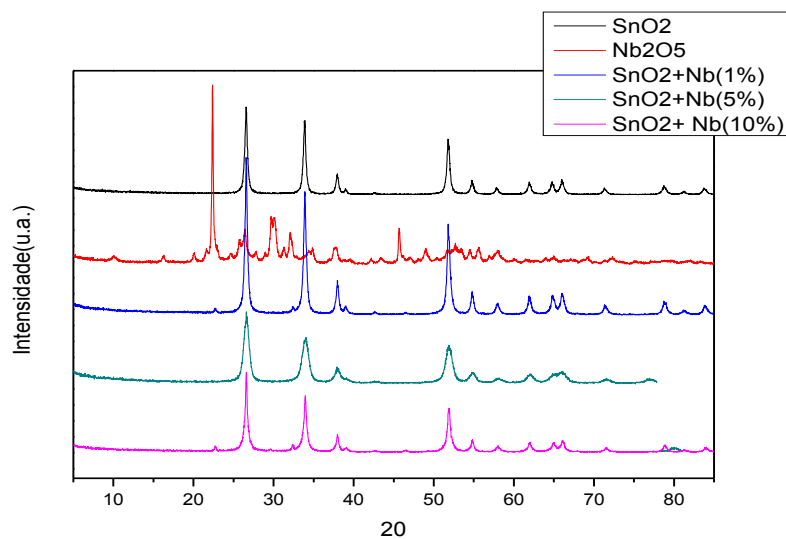


FIGURA 42– DIFATOGRAMA DE RAIO-X DO ESTANHO DOPADO COM O NIOBIO.

Na amostra acima (Figura 42 e Figura 43) que contém 1% de nióbio dopado no estanho apresentou 3 picos que constam a presença do nióbio (3,90906Å; 2,76302 Å e 1,95427 Å), respectivamente os seguintes planos basais (100);(110);(200) como mostra Figura 43, sendo os demais picos caracterizados como óxido de estanho.

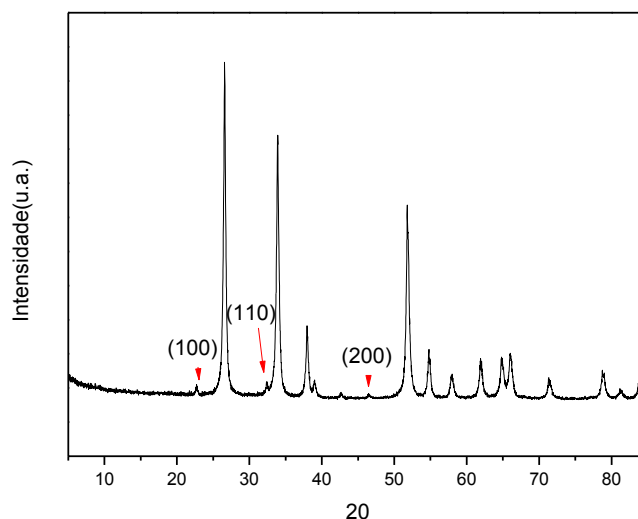


FIGURA 43– ANÁLISE DIFATOGRAMA DE RAIO-X DO SNO<sub>2</sub>+NB1%.

Já a amostra SnO<sub>2</sub>+Nb(10%) encontrou apenas mais um pico constatando a presença de nióbio que foi o 3,01870, então ficaram os pontos

como mostra na Figura 44, os demais picos foram caracterizados como óxido de estanho na fase cassiterita.

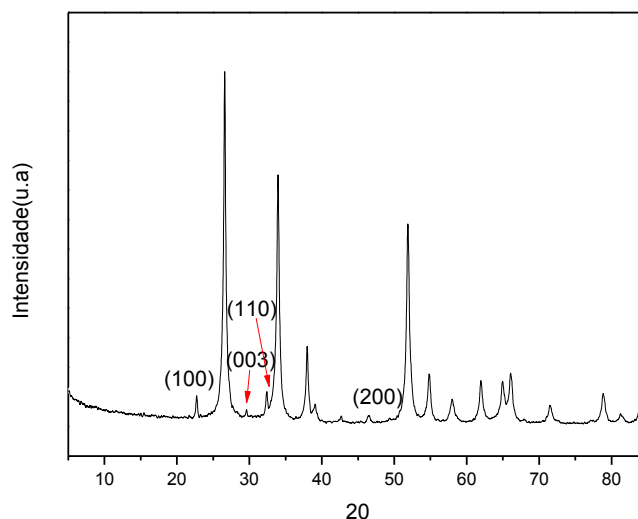


FIGURA 44– DIFATOGRAMA DE RAIO-X DO SNO<sub>2</sub>+NB10%.

## 5.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO

Foram realizados testes catalíticos para a síntese de éster etílico, com quantidade de catalisador fixada de 5% em relação a massa de ácido graxo livre e temperaturas de reação de 160 °C e 200 °C. A razão molar constante 1:6 (ácido/álcool) e o tempo reacional que foi de 120 min foram os mesmos valores para todos os ensaios. Também foi avaliada a atividade catalítica da argila calcinada, a qual se apresenta sem nenhum dopante, onde observou-se um maior rendimento em comparação as outras amostras.

Os resultados de esterificação de ácido palmítico e etanol com os diferentes tipos de catalisadores testados são apresentados nas Tabelas 12 e Figura 45, em termos de conversão do ácido graxo em éster etílico.

TABELA 12– CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS DA ESTERIFICAÇÃO ÉTILICA DO ÁCIDO PALMITICO COM APENAS ESTANHO E NIOBIO.

Catalisador	Temperatura(°C)	%Acidez	%Éster Etílico
Sem Catalisador	160	40,72	59,28

Sem Catalisador	200	19,21	80,79
SnO <sub>2</sub>	160	36,09	63,91
SnO <sub>2</sub>	200	12,84	87,16
SnO <sub>2</sub> +Nb(1%)	160	43,41	56,59
SnO <sub>2</sub> +Nb(1%)	200	20,49	79,51
SnO <sub>2</sub> +Nb(5%)	160	35,28	64,72
SnO <sub>2</sub> +Nb(5%)	200	15,64	84,36
SnO <sub>2</sub> + Nb(10%)	160	34,35	65,65
SnO <sub>2</sub> + Nb(10%)	200	11,93	88,07
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	160	43,32	56,68
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	200	19,03	80,97

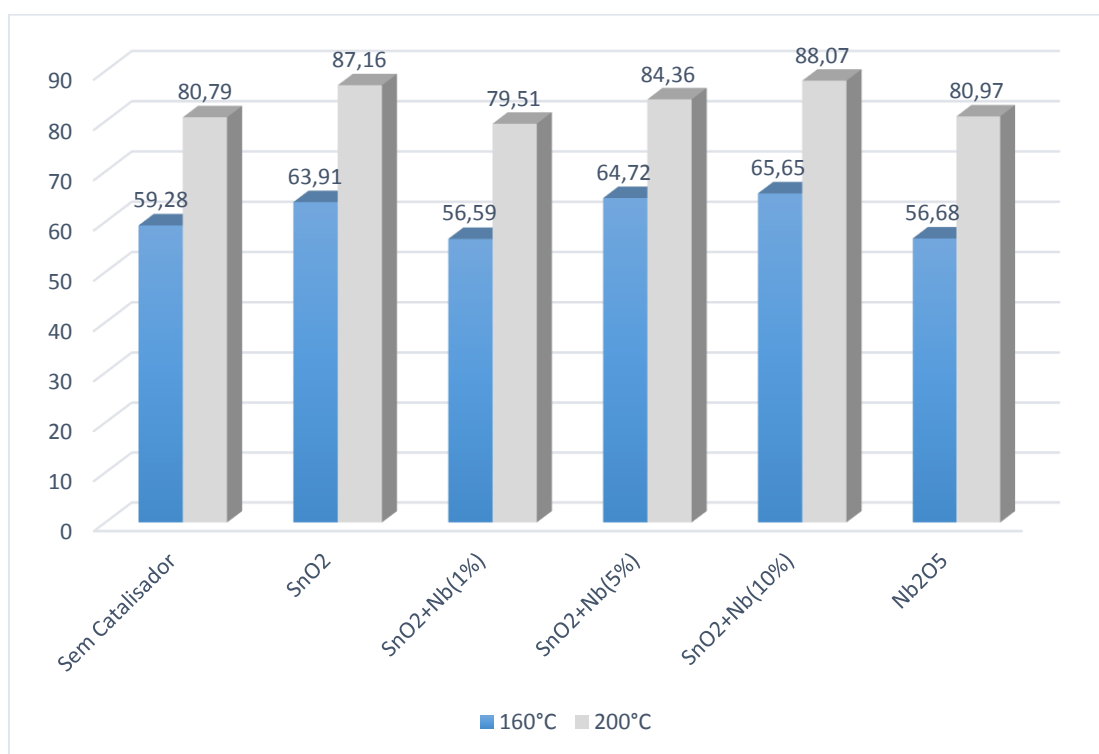


FIGURA 45- CONVERSÃO DO ÉSTER ETÍLICO UTILIZANDO OS METAIS ESTANHO E NIOBIO.

Fez-se triplicata para os brancos a fim de confirmar a sua conversão, onde apresentou diferença para mais ou para menos inferior a 1%.

Entre as condições estudadas nas temperaturas de 160°C e 200°C para os metais de óxido de estanho e óxido de nióbio e com as suas dopagens,

de acordo com a Figura 45, pode-se perceber que houve ganho de mais de 3% em todos os catalisadores em relação ao branco. Somente o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e  $\text{SnO}_2+\text{Nb}(1\%)$  não apresentaram conversão na comparação com o sem catalisador.

O sistema que apresentou o maior rendimento nas duas temperaturas foi o  $\text{SnO}_2+\text{Nb}$  (10%) com 7,28% de ganho em relação à reação sem catalisador (Tabela 12) a 200 °C e 6,37% de ganho a 160 °C. Demonstrando um perfil satisfatório do que se apresenta na literatura. Porém, o óxido de nióbio não apresentou ganho.

Na tabela 13 apresenta os dados percentuais de conversão com a utilização do catalisador como suporte a argila. A argila natural sem nenhum tratamento apresentou o mesmo perfil de conversão que a reação de esterificação do ácido palmítico em comparação ao branco, onde justifica-se a inviabilidade da sua utilização.

Por outro lado, a argila ao passar pelo processo de ativação com o ácido nítrico apresentou um acréscimo 6,84% a 200°C o que pode viabilizar a sua utilização. O maior ganho médio foi da argila calcinada 12,55% nas duas temperaturas, o que confirma o seu potencial catalítico para esta reação, conforme apresentado na Tabela 13.

Argila dopada apenas com o nióbio ainda apresentou um perfil catalítico satisfatório com um acréscimo de 2,33% e 4,89%, respectivamente, a 200°C e 160°C. Porém, todas as argilas dopadas com o  $\text{SnO}_2$  apresentaram um perfil inferior à que não apresentou o catalisador de acordo com a Figura 46.

TABELA 13  
– CONDIÇÕES DE REAÇÃO E RESULTADOS OBTIDOS DA ESTERIFICAÇÃO ETILICA DO ÁCIDO PALMITICO DAS ARGILAS DOPADA COM OS METAIS.

Catalisador	Temperatura(°C)	%Acidez	%Éster Etílico
Sem Catalisador	160	40,72	59,28
Sem Catalisador	200	19,21	80,79
Argila natural	160	40,67	59,33
Argila natural	200	17,84	82,16
Argila ativada	160	39,58	60,42

Argila ativada	200	12,37	87,63
Argila calcinada	160	27,16	72,84
Argila calcinada	200	7,66	92,34
Argila+SnO <sub>2</sub>	160	46,75	53,25
Argila+SnO <sub>2</sub>	200	25,13	74,87
Argila+SnO <sub>2</sub> +Nb(1%)	160	47,91	52,09
Argila+SnO <sub>2</sub> +Nb(1%)	200	23,39	76,61
Argila+SnO <sub>2</sub> +Nb(5%)	160	51,02	48,98
Argila+SnO <sub>2</sub> +Nb(5%)	200	25,15	74,85
Argila+SnO <sub>2</sub> + Nb(10%)	160	47,07	52,93
Argila+SnO <sub>2</sub> + Nb(10%)	200	24,86	75,14
Argila+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	160	35,83	64,17
Argila+Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	200	16,88	83,12

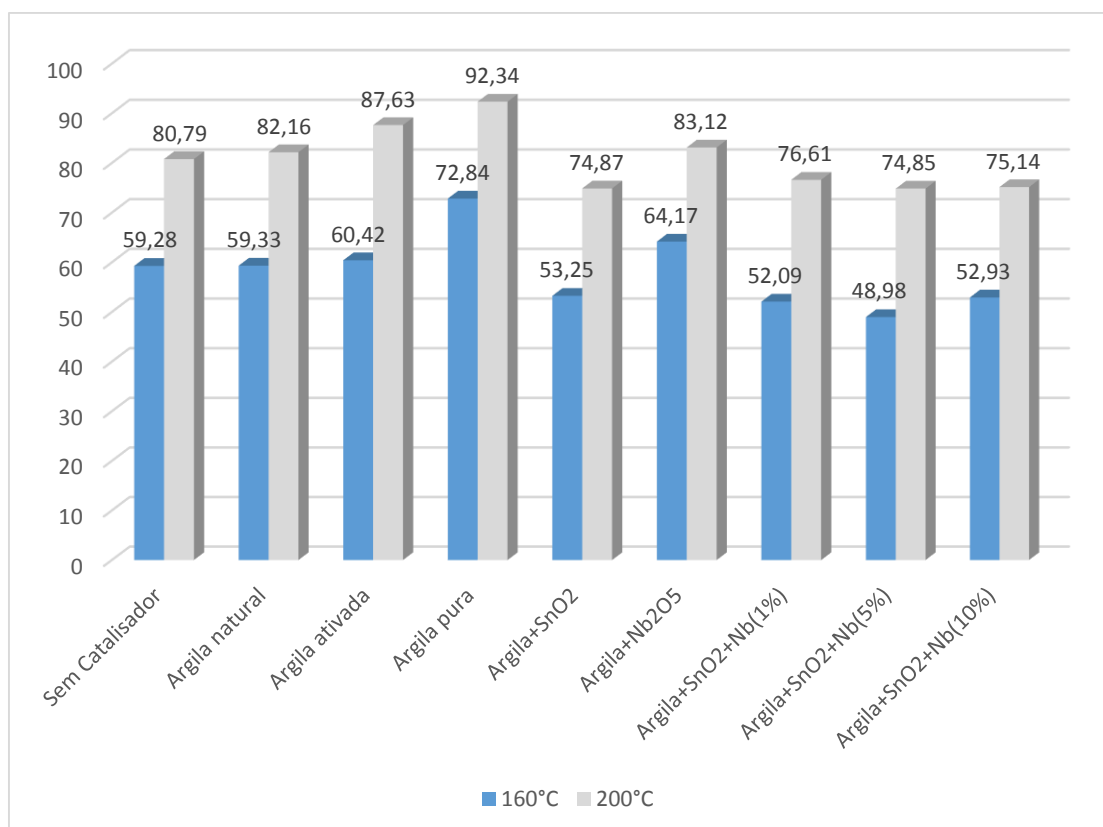


FIGURA 46– CONVERSÃO DO ÉSTER ETÍLICO UTILIZANDO OS ARGILAS COM E SEM DOPAGEM.

### 5.2.2 Perfil catalítico da Argila calcinada

Como argila calcinada foi a que obteve um melhor rendimento de conversão em relação às demais, fez-se então o seu estudo cinético em comparação ao branco, ou seja, sem o catalisador. Pode-se observar que nos primeiros 15 min que a argila já possuía um ganho superior a 10%, se encontrava com 51,75% de conversão a 200°C, de acordo com a Figura 47.

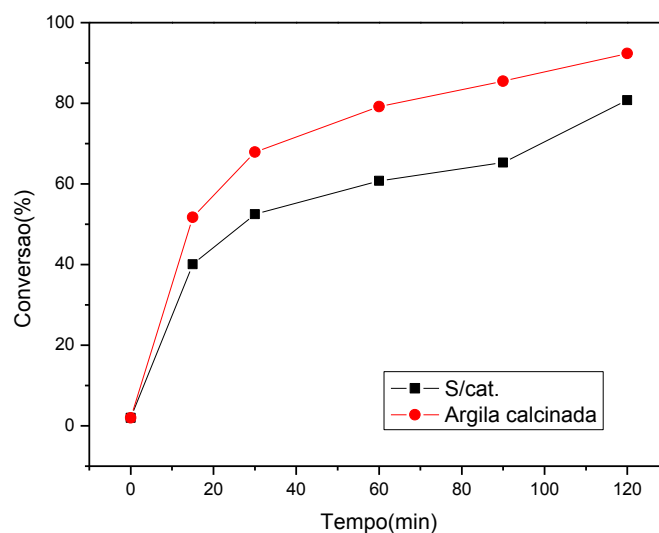


FIGURA 47– PERFIL CINÉTICO DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO SEM E COM CATALISADOR.

Segundo Isernia (2014) a medida que ocorre um aumento da temperatura de calcinação ocorre o aumento da hidrofobicidade, diminuindo a acidez que adsorve os ácidos graxos das ligações de H a zeólitas AL-Si-OH e ainda impulsiona a adsorção de ácidos graxos por forças de London. Isso justifica o porquê do perfil da argila calcinada, ou seja, da argila calcinada apresentar um melhor rendimento na reação de esterificação, como no caso a argila utilizada é mista possuindo propriedades de argila e zeólita.

## 6 CONCLUSÃO

A argila calcinada também apresentou a maior perda de massa com 18,03% na análise do TGA. Já a amostra da argila natural 12,47% de perda de massa e 83,53 m<sup>2</sup>/g de área superficial, quando comparada com argila ativada passando para 155,2 m<sup>2</sup>/g, tendo quase o aumento do dobro, enquanto a menor área superficial foi do SnO<sub>2</sub>+10%Nb com apenas 10,58 m<sup>2</sup>/g.

A composição química influencia diretamente na tonalidade do material como argila calcinada e argila+Nb que apresentaram tonalidades vermelhas, sendo identificadas pelo EDS as que apresentaram maior teor de ferro. E a medida que se aumentou a quantidade de estanho e nióbio, as amostras foram se tornando mais claras em relação as demais.

Nas análises de DRX, Infravermelho e Raman pode-se identificar a presença do nióbio, como a de estanho na fase da cassiterita. Apesar de que em concentrações inferiores o nióbio dopado na argila ele pode ser identificado na análise do DRX na amostra Argila+SnO<sub>2</sub>+Nb(5%), já nas amostras que não apresentou a argila pode-se evidenciar a presença em todas as amostras que haviam sido dopadas com o nióbio.

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura deram indício que os metais estanho e nióbio foram depositados sobre o suporte catalítico, constatando pelas fissuras superficiais que apresenta na amostra.



## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de melhorar a aplicabilidade neste trabalho a partir dos resultados obtidos, sugere-se novas sínteses e caracterizações sejam feitas a complemento desse estudo:

- Avaliar as mudanças surgida nos catalisadores depois do processo de síntese do biodiesel;
- Mudar as condições físicas de obtenção das amostras, como: temperatura de calcinação, ácido e dopante.
- Verificar a influencia dos dopantes (Sn e Nb) na rede da argila, a fim de caracterizar as várias morfologias;
- Fazer a utilização do material cerâmico na reação de esterificação em diferentes ácidos( esteárico, linoleico, entre outros);
- Analisar o rendimento e o potencial de recuperação do catalisador obtido após a síntese;
- Realizar a análise de cromatografia gasosa e RMN a fim de constatar o rendimento dos ésteres obtidos na reação de esterificação;
- Realizar um estudo do perfil cinético da reação de esterificação do catalisador;

## REFERÊNCIAS

ALVES H.J, ROCHA A.M., MONTEIRO M.R, MORETTI, CABRELON, C.M.D. SCHWENGBER C.A., MILINSK. M.C. **Treatment of clay with KF: New solid catalyst for biodiesel production.** Applied Clay Science 91-92( 2014) 98-104.

ALBERS, A.P.F.; MELCHIADES, F.G.; MACHADO, R.; BALDO, J.B.; BOSCHI, A.O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X.** Cerâmica, v.4, nº305, p.34-37, 2002.

ALMALRIC-POPESCU, D.; BOZON-VERDURAZ, F. **Infrared Studies on SnO<sub>2</sub> and Pd/ SnO<sub>2</sub>.** Catalysis Today, v. 70, p.139-145, 2001.

ALVISET, L., 1994. **Matériaux de terre cuite.** Techniques de l'ingénieur (25pp)

ANTONIO, G.; KORILI S. A.; TRUJILLANO R.M.; ANGEL V. **A review on characterization of pillared clays by specific techniques.**/ Applied Clay Science 53(2011) 97-105.

ALVES, H.J. SILVA, L.C.A.; SILVA, E.A.; M.R. MONTEIRO, M.R.; SILVA, C.; TELEKEN, J.G. **Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters.** Applied Clay Science. XXX(2014) Clay-03150; No Page 7. Article in press.  
<http://dx.doi.org/10.1016/J. Clay.2014.08.026.m>.

**Ácidos Graxos.** Disponível em:  
<[www.iq.ufrgs.br/ead/quimicapop/material/acidograxo.pdf](http://www.iq.ufrgs.br/ead/quimicapop/material/acidograxo.pdf)>. Data 10/11/2014

**Ácidos gordos.** Disponível em:  
<https://www.ipma.pt/resources.www/docs/publicacoes.site/pescado/site/introducao/acgordos.htm>

**A56 - Ácidos Graxos - Anvisa.** Disponível:  
<http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/55dfef004745759b8398d73fbc4c6735/A56++%C3%81cidos+graxos.pdf?MOD=AJPERES>

**Ácidos Graxos - Bioquímica - InfoEscola.** Disponível em:  
<http://www.infoescola.com/bioquimica/acidos-graxos/>

**Aula Prática 09- Esterificação-UFersa.** Disponível em:

<http://www2.ufersa.edu.br/portal/view/uploads/setores/157/aulaspraticas/Aula.PratICA.09-Esterificacao.pdf>. Acesso: 20/11/2014

ABELLO L.;BOCHW B.; GASKOV A.; KOUDRYAVSEVA S.; ROUMYANTSEVA M. **Structural characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by X-Ray and Raman spectroscopy**. J Solid State Chem 135(1):78-85, 1998.

ALAYA M.N.; RABAN, M.A. **Some physico-chemical properties and catalytic activity of sulfate ion supported on WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalyst**. Arabian Journal of Chemistry(2012) Received 1 December 2011, accepted 4 october 2012.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U.; **The surface and materials science of tin oxide**. Progress in Surface Science 79 (2005) 47-154.

BELGHITI, H. A.; SIMON, A.; GRAVEREAU, P.; VILLESUZANNE, A.; ELAATMANI, M.; RAVEZ, J. **Ferroelectric and crystallographic properties of the Sr<sub>2-x</sub>K<sub>1+x</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15-x</sub>F<sub>x</sub> solid solution**. Solid State Sciences, v. 4, p. 933–940, 2002.

BOEY, P.L., GANESAN, S.; MANIAM, G. P.; KHAIRUDDEAN, M.; EFENDI, J.; **A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology**. Energia Conversion and Management, v.65, p.392-396, 2013.

BRAGA, V. S. **Preparação e caracterização de catalisadores baseados em pentóxido de nióbio e óxido de cobre(II) aplicados em reações de esterificação e transesterificação**. 2007. 114 p. Tese (Doutorado em Química)-Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

BRAGA, V.S.; BARROS, I.C.L.;GARCIA, F.A.C.; DIAS, S.C.L; DIAS, J. A.; **Esterification of acetic acid with alcohols using supported niobium pentoxide on silica-alumina catalysts**. Catalysis Today 133-135(2008) 106-112.

BRITO, Y.C.; MELLO, V.M.; CESAR, C.; MACEDO, C.S.; MENEGHETTI, M.R.; SUAREZ, A.Z.; **Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes**. Appl Catal A: Gen 2008; 351:24.

CARMO ,JR.; DE SOUZA, A.C.; DA COSTA ,L. K. C.; DA COSTA, C. E. F.;LONGO, E.;ZAMIAN, J. R.;DA ROCHA FILHO, G. N.; **Production of biodiesel by esterification of palmitic acid over mesoporous aluminosilicate Al-MCM-41**. Fuel, v.88, p.461-468, 2009.

CARDOSO, A.; NEVES, S.; DA SILVA, M. **Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl<sub>2</sub>: A kinetic Investigation**. Energies, v.1, p.79-92, 2008.

CALLISTER, Jr.; WILLIAM, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução/tradução**: Sérgio Murilo Stamile Soares. 1940, 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CESSA, R. M. A.; VITORINO, A. C. T.; CELI, L.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E.; **Adsorção de fósforo em frações argila na presença de ácido fúlvico**. R. Bras. Ci. Solo 34: 1535-1542, 2010.

CHENG, J.; ZIFAN, X.; YANG, K.; HAO, W. **Viscosity, fragility and structure of Na<sub>2</sub>O–CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses of increasing Al/Si ratio**. Ceramics International 39 (2013) 4055–4062.

CHOUHAN .A.P. S.; SARMA, A.K. **Renewable and Sustainable**. Energy Reviews 15 (2011) 4378– 4399

CHEN; B.H. ĐẶNG.T.H. **Optimization in esterification of palmitic acid with excess methanol by solid acid catalyst**. Fuel Processing Technology 109 (2013) 7–12.

CLARK, J. H.; RHODES, C. N. **Clean Synthesis Using Porous Inorganic Solid Catalysts and Supported Reagents**. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.

CURI, N.; CARDUCCI, C.E.; OLIVEIRA, G.C; HECK, R.J.; ROSSONI, D. F.; CARVALHO, T.S.; COSTA, A. **Gypsum effects on the spatial distribution of coffe roots and the pores system in oxidic Brazilian Latosol**. Soil and Tilage Rearch. Volume 145, January 2015, Pages 171-180.

DAS, S.; KAR, S.; CHAUDHURI, S. **Optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles and nanorods synthesized by solvothermal process**. J Appl Phys, 99 (2006), p. 114303.

DONDI, M.; GUARANI, G.; LIGAS, P.; PALOMBA, M.; 2001. **Chemical, mineralogical and ceramic properties of Kaolinitic materials from the Tresnuraghes mining district**. Western Sardinia, Italy. Appl. Clay Sci.18,145-155. 2001.

EMNERICH, R. **Alteration of swelling clay minerls by acid activation / Applied Clay Science 44** (2009) 105-115.

FACHUN, L.; LI, M.; WANG, H.; HU, H.; WANG, X.; HOU, J.G.; SONG, Y.; JIANG, Y. **Optical scattering characteristic of annealed niobium oxide films**. Thin Solid Films 488(2005) 314-320.

FERNANDES, A. **Análise de Pigmentos por técnicas de Espectroscopia e Difração de raios X** . Dissertação de Mestrado em Engenharia Física. Universidade de Coimbra. Departamento Acadêmico de Física 2011, 90f: fig.

FERRARI, R.A.; OLIVERIA, V.S.; SCABIO, O.A. **Biodiesel de soja – Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia.** Química Nova, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

FLESSNER, U.; JONES, D. J.; ROZIERE, J.; ZAJAC, J.; STORORO, L.; LENARDA, M.; PAVAN, M.; LOPEZ, A.J.; CASTELLÓN, E.R.; TROMBETTA, M.; BUSCA, G. **A study of the surface acidity of acid-treated montmorillonite clay catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 168(2001) 247-256

FIGUEREDO, G. P. **Propriedades físico-químicas de argilas e de zeólitas do Estado do Maranhão/** Gilvan Pereira Figueiredo. -São Luís, 2010. 143 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Maranhão.

FOLETTTO, E.L.; VOLZONE, C.; MORGADO, A.F.; PORTO, L.M. **Influencia do tipo de ácido usado e sua concentração na ativação de uma argila bentonita.** CERÂMICA 43(304) 2001.

GRAESER, V.; **Esterificação não catalítica de ácido láurico com etanol anidro: cinéticas e conversão de equilíbrio/** Valéria Graeser.- Curitiba, 2013. 83f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2013.

GUARIEIRO, L.L.N. **Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel utilizando espectrometria na região do infravermelho.** 2006. Dissertação (mestrado). Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

GONÇALVES, F. M.; MEDEIROS, P.R.S.; APPEL, L. G. **Active sites for ethanol oxidation over SnO<sub>2</sub>-supported molybdenum oxides.** Appl. Catal., v. 32, n. 193, p. 195-202, 2000.

GOUVÊA, D. Tese de Doutorado em Físico- Química, Universidade Federal de S.Carlos (1995) 142 p.

HUANG, Y.; DING, S.J.; LU, H.L; SUN, Q. Q.; ZHANG, D.W.; CHEN, Z.; **Thermal stability of atomic-layer-deposited ultra-thin niobium oxide film on Si(100).** Applied Surface Science 257 (2011) 7305-7309.

HANNA, M.; MA, F. A. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology 70 (1999) 1±15.

HASSANZADEH, A.; MOAZZEZ, B.; HAGHGOOIE, H.; NASSERI, M.; GOLZAN, M. M.; SEDGHI, H. **Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture.** Central European Journal of Chemistry, v. 6, n. 4, p. 651-656, 2008.

KHALAF, H.A.; MANSOUR, S.E.; EL-MADANI, E.A. **The influence of sulfate contents on the surfasse properties of sulfate-modified tin (IV) oxide catalysts.** Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences (2011) 10, 15-20.

ISLON, A.P.; MAC RAE, A.R.; SMITH, C.G.; BOSLEY, J. **Mass transfer effects in solvent free intersterification reactions – influences on catalyst design.** Biotechnol Bioenergy 1994;43:122–30.

ISERNIA, L.F. **study of the influence of physical-chemical properties of steamed h-mor zeolites in the mechanism of adsorption of fatty acids and their esterification.** Microporous and Mesoporous Materials, Volume 200, December 2014, Pages 19-26.

KRIVETSKY, V.; PORZONI, A.; COMINI, E.; BADALYAN, S.; RUMYANTSEVA, M.; GASKOV, A. **Selectivity Modification of SnO<sub>2</sub>-Based Materials for Gas Sensor Arrays.** Electroanalysis, v. 22, p. 2809-2816, 2010.

KLOPROGGE, J.T., DUONG, L.V.; FROST, R.L. **A review of the synthesis and characterization of pillared clays and related porous materials for cracking of vegetable oil to produce biofuels.** Environmental Geology, March 3, published online, DOI 10.1007/s00254-005-1226-1. (2005)

KOROSI, L.; NÉMETH, J.; DÉKÁNY, I. **Structural and photooxidation properties of SnO<sub>2</sub>/ layer silicate nanocomposites.** Applied Clay Science 27 (2004) 29-40.

KHDER A.S.; EL-SHARKAWY, E.A.; EL-HAKAM, S.A.; AHMED, A.I. **Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst.** Catalysis Communications 9 (2008) 769-777.

LAURINDO, J.C. **Combustíveis Alternativos no tecpar na ufpr. in: seminário paranaense em biodiesel, 1., 2003, Londrina. Anais eletrônicos.** Disponíveis em: << [www.tecpar.br/cerbio/seminario-palestras](http://www.tecpar.br/cerbio/seminario-palestras). Acesso :20 de novembro de 2014.

LI, Y.; HU, S.; CHENG, J.; LOU, W. **Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel Synthesis.** Chinese Journal of Catalysis 35 (2014) 396–406.

LIU, Y.; ZHENG, C.; WANG, W.; YIN, C.; WANG, G.; **Synthesis and characterization of rutile SnO<sub>2</sub> nanorods.** Advances Materials, vol.13, Issue 24, December, 2011. Pages 1883-1887.

LUCKHAM, P.F.; ROSSI, S. **The colloidal and theological properties of bentonite suspensions.** Adv Colloid Interface Sci (1999) 82,43-92.

LUNA; F.J. SCHUCHARDT, U.; **Argilas pilarizadas-** Uma introdução. Química Nova, 22(1) (1999) 104-109.

MARQUES, M.A.; MARQUES, M.I.B.; CABAÇO, M.I.; GASPAR, A. M.; ALMEIDA, M.L. **Intermediate Ranger Order in Concentrated Aqueous Solutions of Copper Nitrate X-Ray Diffraction and Raman Investigation.** Journal of Molecular Liquids, v. 110, p. 23-31. (2004)

MAZALO, I. O. **Sistemas químicos integrados: óxidos semicondutores (SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) obtidos pelo processo MOD nos poros de matrizes com esqueleto niobofosfato e de sílica (VYCOR).** Campinas, SP: [s.n], 2001. Tese de doutorado/ Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

MENDES, P. G. ; MOREIRA, M. L.; TEBCHERAHI, S. M.; Orlandi, M. O.; ANDRÉS, J.; MAXIMU, S. L.; MORA, N.D.; VARELA, J.A.; LONGO, E. **SnO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties.** J Nanopart Res ( 2012) 14: 750.

MENDES, R. M. A.; CELI, L.; VITORINO, A. C. T.; NOVELINO, J. O.; BARBERIS, E. **Área Superficial Específica, Pososidade da fração argila e adsorção de fósforo em dois latossolos vermelhos.** R. Bras. Ci. Solo, 33: 1153-1162, 2009

MCKEAGUE, J.A.; CLINE M.G. **Silica in Soils.** Advances in Agronomy. Volume 15, 1963, Pages 339-396.

Materiais Cerâmicos - FEM. Estrutura e Propriedades dos Materiais. MATERIAIS CERÂMICOS. Prof. Rubens Caram. Disponível em: <http://www.fem.unicamp.br/~caram/6.%20MATERIAIS%20CERAMICOS%20G RAD.pdf>. Acesso em 10.nov/2014.

MILMAN, Y.V.; CHUGUNOVA, S. I.; GONCHAROVA, I.V.; CHUDоба, T.; LOJKOWSKI, W.; GOOCH, W. **Temperature dependence of hardness in silicon carbide ceramics with different porosity.** International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 17 (1999) 361±368.

MENDES, L.M.; LONGO, E. **SnO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties.** Science Business Media, v. 20, p. 120-128, 2012.

NORIAKI, S.; HAJIME, T. **Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid Chantamane Poonjarernsilpa.** Applied Catalysis B: Environmental. Volume 147, 5 April 2014, Pages 726–732

OSTRAKHOVITCH, E.A. **Handbook on the Toxicology of Metals** (Fourth Edition) 2015, Pages 1241-1285. Volume II: Specific Metals. Chapter 56-TIn

OLIVEIRA, F.C.C.; SUAREZ, P.A.Z.; SANTOS, W.L.P. **Biodiesel: possibilidades e desafios**. Química Nova na Escola, n. 8, maio, p. 3-8, 2008.

PECHINI, M.P.U.S. Patent 3 330 697, 1967.

POZZA, A. A. ; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES J. G. S. M.; COSTA, E.T. S.; ZULIANI, D. Q.; MOTTA, P. E. F.; MARTINS, R. S.; OLIVEIRA, L.C.A. **Adsorção e dessorção aniônicas individuais por gibbsita pedogenética**. Quím. Nova vol.32 no.1 São Paulo 2009.

PIOCH, D.; LOZANO, P.; RASOANATOANDRO M.C.; GREILLA J.; GENESTE, P.; GUIDA, A. **Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils**. Oleagineux, 48 (1993), pp. 289–291.

PAULIS, M.; MARTIN, M.; SORIA, D.B.; DIAZ, A.; ODRIOZOLA, J.A.; MONTES, M. **Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone**. Appl.Cat.,180 (1999) 411-417.

RANGEL, J. H. G.; SANTOS, H. C. C.; OLIVEIRA, M. M.; LONGO, E. **Síntese e Caracterização Estrutural de SnO<sub>2</sub> Dopado Com Ni**. Holos, vol 4, 2011.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K.T.; DOMINGOS, A. K.; WILHELM, H. M. **Óleo Bruto de Girassol como Matéria-Prima a Produção de Biodiesel**. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento- Edição nº31 –julho/dezembro 2003 10 paginas.

ROBERT, H.S; ROBERTSON, M.A.; F.G.S. **Clay Minerals as catalysts**. Disponível em : <[http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume\\_0/0-2-47.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-CM/Volume_0/0-2-47.pdf)> Acesso: 24/11/2014.

RUCK, R.; DUSAUSOY, Y.; TRUNG, C. N.; GAITE, J. M.; MURCIEGO, A. **Powder EPR study of natural cassiterites and synthetic SnO<sub>2</sub> doped with Fe, Ti, Na and Nb**. Eur J Mineral, June 1989, v. 1, p. 343- 349.

**Reações de Transesterificação - Brasil Escola**. Disponível em: <<<http://www.brasilecola.com/quimica/reacoes-transesterificacao.htm>. >>. Acesso: 20/11/2014.

REIS, S. C.M.; REID, M.G.; NASCIMENTO, R.S.V.; LACHTER, E.R. **Transesterificação dos óleos de coco de babaçu e soja com metanol em presença de resinas sulfônicas**. 12º Congresso de Catálise, 2003, Angra dos Reis. Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise. Rio de Janeiro, 2003, v.1, p.222-225.



SORIANO, N. U. Jr.; VENDITTI, R.; ARGYROPOULOS, D.S. **Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.** Fuel, v. 88, p.560-565, 2009.

STEUDEL, A.; BATENBURG, L.F.; FICHER, H.R.; WEIDLER P.G.; SOUMEN, D.; AYARAMAN, V. **SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors.** [Progress in Materials Science. Volume 66](#), October 2014, Pages 112–255.

SANTOS, P.S. **Tecnologia de argilas, aplicada as argilas brasileiras por Pêrsio de Souza Santos.** São Paulo, Edgard Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.

SANTOS, A.M. **Síntese de nanocatalisadores cerâmicos a base de sno<sub>2</sub> dopado com mo e pt pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.** São Luis (2013) 102 p. Dissertação de Mestrado de Engenharia de Materiais, Instituto Federal do Maranhão, São Luís, 2013.

SANTOS, I.S. N. **Obtenção e caracterização de catalisadores sólidos de nióbio modificados com metais alcalinos terrosos para reações de transesterificação e esterificação.** São Luis, 2013. UFMA. 103 folhas.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** 6. ed. [Rio de Janeiro]: LTC Editora, [2000]. xvii, 460 p. : il. Tradução de Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometic Identification of Organic Compounds.** John Wiley & Sons Inc.; 2<sup>a</sup> ed.; New York,(1990).

STEFFENS, C. M.; Rosa, S.;COUTINHO, E.B.; SCHAWAAB, M. **Efeito da temperatura de calcinação nas propriedades textuais de óxido de nióbio.** Disponível em: <<http://portal.ufsm.br/jai/trabalho/arquivo.html?arquivo=1597>>. Acesso: 20 de novembro de 2014.

SALES, H.B.; **SnO<sub>2</sub> suportado em argila para síntese de Biodiesel** .João Pessoa, 88 f. 2009.: il.Orientadora: Iêda Maria Garcia dos Santos Orientador: Francisco Sávio Mendes Sinfrônio. Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.

SANTOS, V.S.; WILSON, K.; LEE, A.F.; NAKGAKI, S. **Physicochemical properties of WO<sub>x</sub>/ ZrO<sub>2</sub> catalysts for palmitic acid esterification.** Applied Catalysis B: Environmental. Volume 162, Janeiro de 2015, paginas 75-84.

SONG,J.; YANG, H.; GUO, X. ; CAI X.; YANG, G . **Crystallization and microstructure of CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass–ceramics containing complex nucleation agentes.** Journal of Non-Crystalline Solids 405 (2014) 63–67.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C. B. Química Orgânica, vol. 1 e 2. 9 ed. LTC, 2009.

SUAREZ, P.A.Z.; MENEGETTI, S.M.P. **70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova, v. 30, p. 2068-2071, 2007.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGSA, R. M.; **Transesterification of vegetable oils: a Review**. J. Braz. Chem. Soc. Vol. 9. No.1., 199-210, 1998. Printed in Brasil.

TANABE, K. **Catalytic application of niobium compounds**. Catal. Today, 78 (2003) 67.

VIEIRA, C.M.F; TERRONES, L. A.; SÁNCHEZ, R.; MONTEIRO, S. N. **Características e efeito da fração granulométrica <2 µm no comportamento de queima de uma argila**. Cerâmica, v.53, p.249-254,2007.

VIEIRA, E.C.; FARIA, W.L.S.; CARVALHO, L. M.; MONTEIRO JÚNIOR, N.; CONSTANTINO, A.M.; SILVA, C.M.; ARANDA, D.A.G. **Esterificação de ácido graxo para produção de biodiesel**. 12º Congresso de Catálise, 2003, Angra dos Reis, Rio de Janeiro.

WACHS, I. E.; CHEN, Y.; JHENG, J. M; BRIAND, L. E.; TANAKA, T. **Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides**. Catalysis today, v. 78 p. 13-24, 2003.

WACHS, I. E ;JEHNG, J. M. **Molecular design of supported niobium oxide catalysts**. Catalysis Today, v. 16 (3-4), p. 417-426, 1993.

WANG, R.; WEIGUO, L.; WANG, R.; DINGYU, Li.; XUELIANG, S.; HAIBO, K.; DAINING, F.; **Effect of the cooling medium temperature on the thermal shock resistance of ceramic materials**. Materials Letters 138 (2015) 216–218.

WEIXIN, H. **Glass ceramic of high hardness and fracture toughness developed from iron-rich wastes**. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China Manuscript received 27 October 2008; in revised form 17 November 2008. Acta Metall. Sin.(Engl. Lett.) Vol.22 No.3 pp181-190 Jun. 2009.

WEBER, I.T.; LEITE, E.R.; LONGO, E.; VARELA, J.A. **Desenvolvimento de sensores para gás a base de SnO<sub>2</sub> nanoestruturado: influência da microestrutura no desempenho do sensor**. Cerâmica 46 (299) 2000.

WYPYCH, F.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; ZATTA, L. **Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid**. Applied Clay Science 51 (2011) 165–169.

ZHU, H.; YANG, D.; YU, G.; ZHANG, H.; YAO, K. **A simple hydrothermal route for synthesizing SnO<sub>2</sub> quantum dots**. Nanotechnology, 17 (2006), p. 2386

ZAGONEL, G. F.; AMORA, P. P.; RAMOS, L. P. **Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR**. Talanta. Volume 63, issue 4, 8 July 2004, Pages 1021-1025.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. **Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid with methanol**. Applied Clay Science 80–81 (2013) 236–244.

ZHANG, D.; ZHOU, C. H.; XIANG, C. L.; TONG, D. S.; YU, W. H. **Synthesis of clay minerals**. Applied Clay Science 50 (2010) 1-11.

ZIOLEK, M. **Niobium-containing catalysts - the state of the art**. Catalysis Today, v. 78, p. 47–64, 2003.

ZATTA, L. **Caulinita e halloysita “In-natura” e ativadas com ácidos minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos**. Mestrado, Departamento de Química, 2010. P. 96 f.

ZENGDI, W. R. Q.; LIU, X.; REN, S. **Production of biodiesel by esterification of oleic acid with ethanol over organophosphonic acid-functionalized silica**. Bioresource Technology 110 (2012) 258–263.

## **ANEXOS**

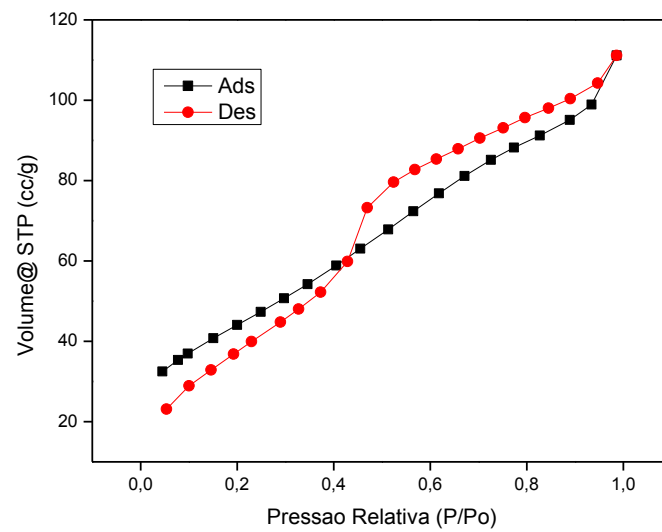


Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila ativada

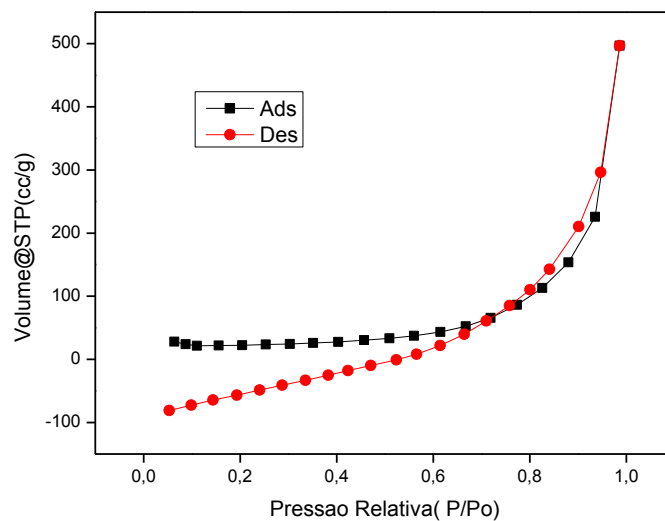


Figura 2. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila calcinada

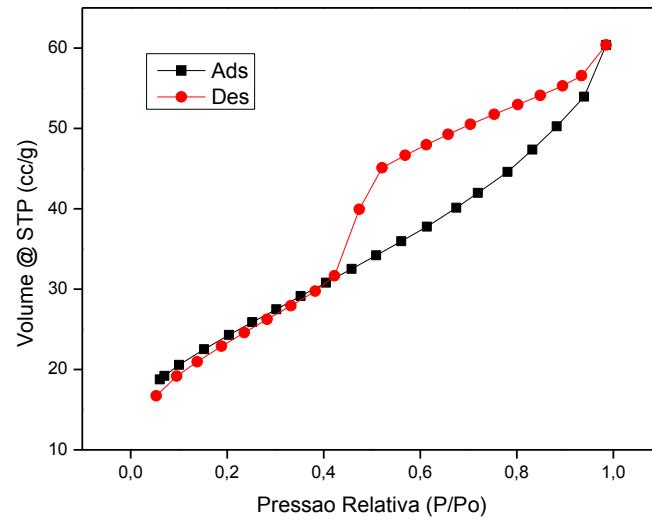


Figura 3. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila natural

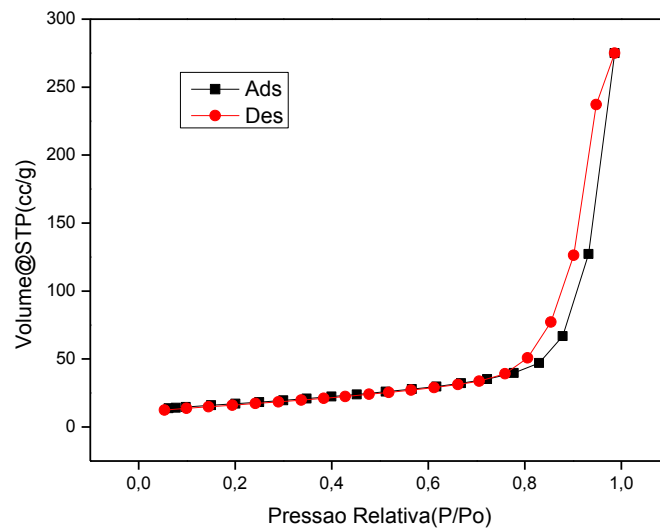


Figura 4. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila +SnO<sub>2</sub>

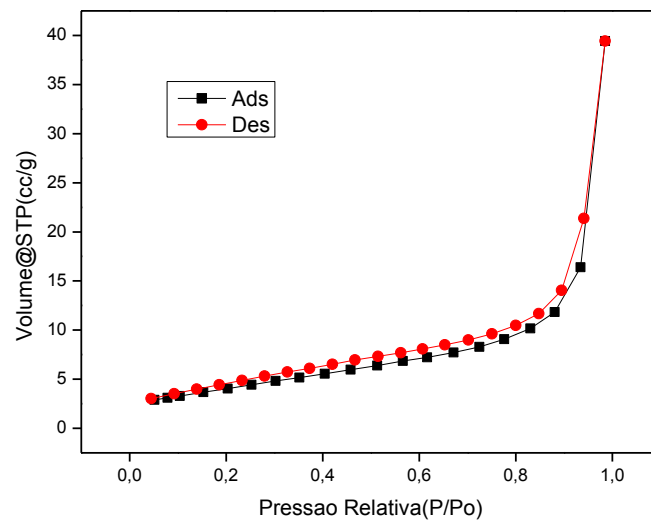


Figura 5. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila +Nb2O5

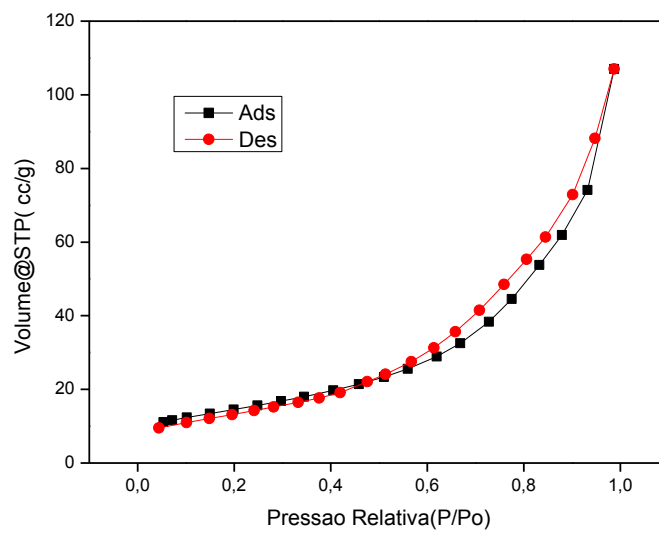


Figura 6. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila+SnO2+1%Nb

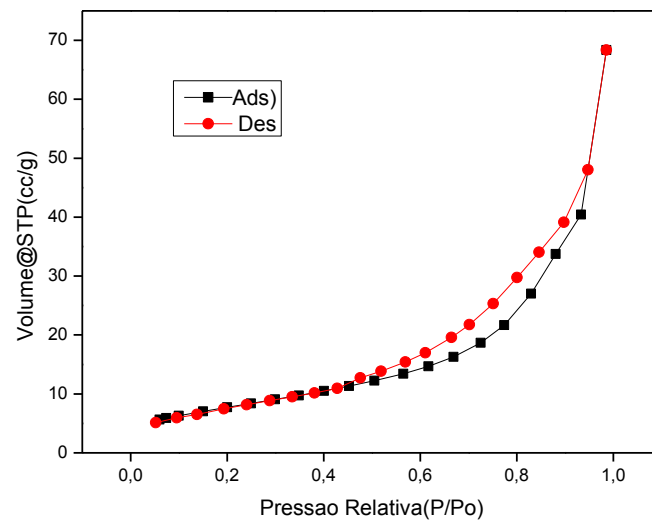


Figura 7. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila + SnO<sub>2</sub> + 5%Nb

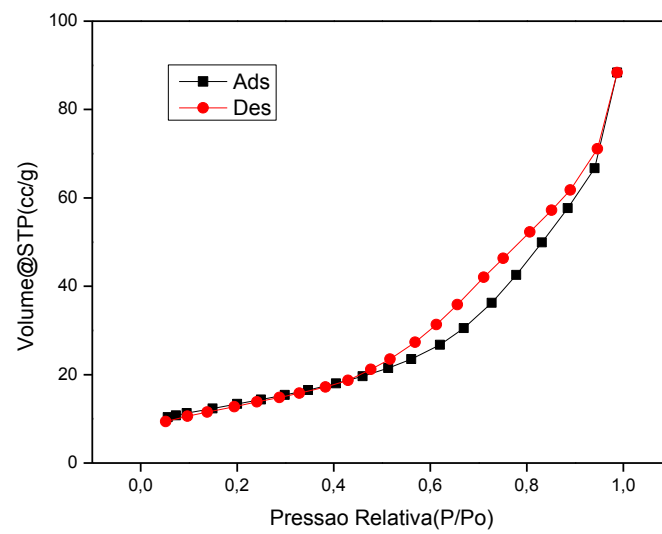


Figura 8. Isotermas de adsorção e dessorção da Argila + SnO<sub>2</sub> + 10%Nb



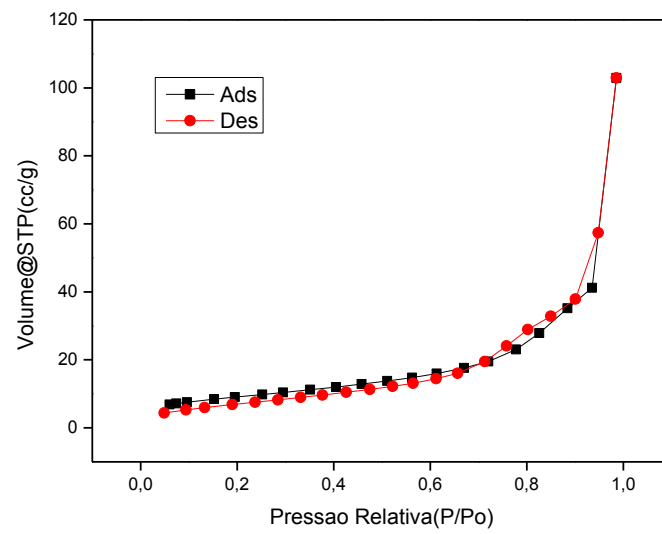


Figura 9. Isotermas de adsorção e dessorção da Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

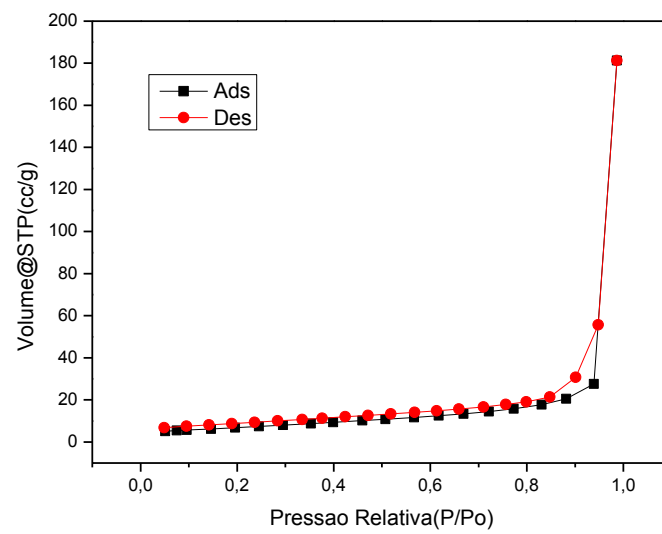


Figura 10. Isotermas de adsorção e dessorção do SnO<sub>2</sub>

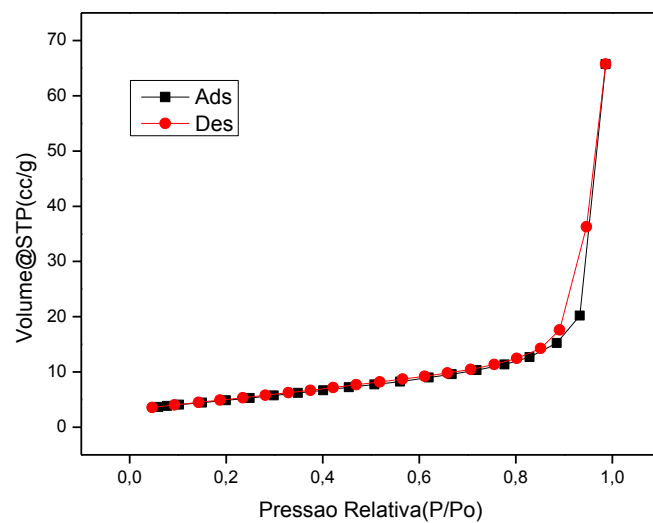


Figura 11. Isotermas de adsorção e dessorção do SnO<sub>2</sub>+1%Nb

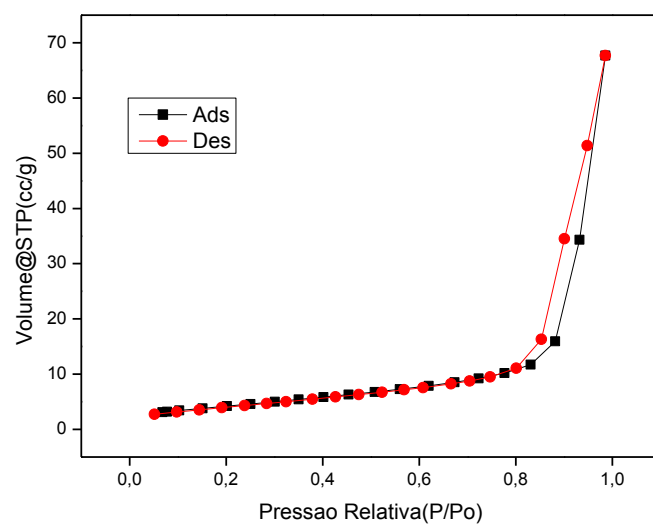


Figura 12. Isotermas de adsorção e dessorção do SnO<sub>2</sub>+5%Nb

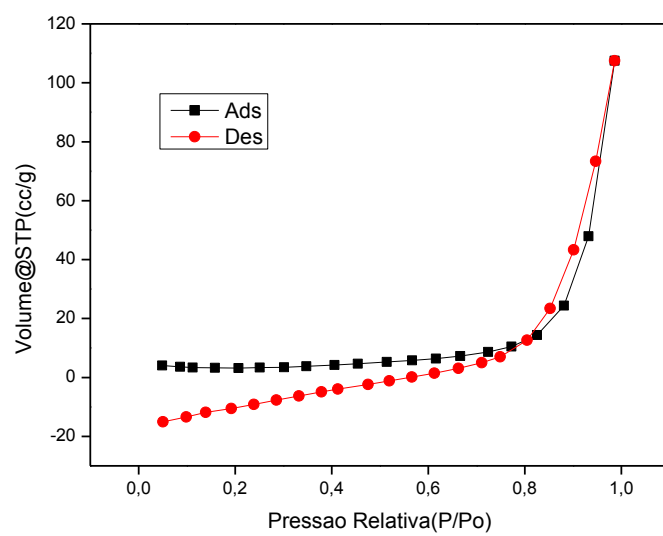


Figura 13. Isothermas de adsorção e dessorção do SnO<sub>2</sub>+10%Nb